

**Thermomechanische Effekte
an vernetzten Polymeren
im Temperaturbereich zwischen
entropieelastischem Verhalten
und glasiger Erstarrung**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**Vorgelegt von
Norbert Welmann
aus Kassel**

Marburg/Lahn 1967

**Thermomechanische Effekte
an vernetzten Polymeren
im Temperaturbereich zwischen
entropieelastischem Verhalten
und glasiger Erstarrung**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Norbert Weimann

aus Kassel

Marburg/Lahn 1967

Gedruckt mit Unterstützung
des
Marburger Universitätsbundes



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 22.12.1967

Tag der mündlichen Prüfung am 31. 1.1968

Berichterstatter: Prof.Dr.F.H.Müller

Mitberichterstatter: Prof.Dr.S.Grossmann



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	
Problemstellung	1
Einleitende Vorbemerkung	2
Apparaturen, Proben und Meßverfahren	
Meßapparaturen	5
Proben und ihre Herstellung	7
Chemische und reale Vernetzungsdichte	11
Glastemperatur der Proben	15
Meßverfahren	16
Mechanisches Zugdehnungsverhalten	
Beschreibung der Kraftdehnungsdiagramme durch Dehnungsgesetze	
Lineare Zugdehnungsbeziehung für große Dehnung	19
Andere Dehnungsgesetze	23
Vergleich der Dehnungsgesetze mit Meß- werten	25
Zeitverhalten des Elastizitätsmoduls und seine Abhängigkeit von Temperatur und Dehnungsgrad	
Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls	29
Einfluß von Temperatur und Dehnungsgrad bei zeitunabhängiger Modulmessung	36
Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten	44
Einfluß von Temperatur und Dehnungsgrad bei zeitabhängiger Modulmessung	52

3.25	Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit	55
3.26	Modellvorstellung zum Deformationsmechanismus mit physikalischer Vernetzung	61
3.3	Die Deformationsarbeit	
3.31	Aufteilung der Deformationsarbeit in elastisch gespeicherte und dissipierte Anteile	65
3.32	Vergleich gemessener und berechneter Deformationsarbeiten	70
4.	Mechanisches und thermisches Deformationsverhalten	
4.1	Kalorimetrische Messungen	
4.11	Deformationsarbeiten und Deformationswärmen in Abhängigkeit von der Temperatur	75
4.12	Aufteilung der Arbeiten und Wärmen in elastische und dissipative Anteile	78
4.13	Diskussion der kalorimetrischen Meßergebnisse	84
4.2	Berechnung der Deformationswärmen aus dem Ausdehnungskoeffizienten	97
5.	Schlußbemerkungen	
5.1	Zusammenfassung	106
5.2	Literaturhinweise	108

Einleitung

1 Problemstellung

Amorphe Polymere zeigen bezüglich ihrer Elastizität drei charakteristische Temperaturbereiche:

- 1.) Den Glaszustand, bei dem die Polymere weitgehend Festkörpereigenschaften aufweisen.
- 2.) Den gummiartigen Zustand, bei dem die Polymere feste Gestalt zeigen, wenn keine Kräfte auf sie einwirken. Im Gegensatz zu Festkörpern lassen sie sich aber schon mit geringen Kräften elastisch stark verformen, im allgemeinen bis zu Dehnungsgraden von 100% und darüber.
- 3.) Den Übergangsbereich zwischen diesen beiden Zuständen.

Während in den beiden ersten Bereichen die Eigenschaften der Substanz nur wenig von der Temperatur abhängen, ändern sich die Eigenschaften im Übergangsbereich mit der Temperatur außerordentlich stark.

Deformationen - in dieser Arbeit soll nur die einachsige Dehnung betrachtet werden - sind neben Aufwand oder Gewinn von mechanischer Arbeit in jedem Bereich von Wärmetönungen begleitet.

An elastischen Festkörpern, ebenso wie an Polymeren im ideal kautschukelastischen Zustand, liegen Messungen vollständiger Energiebilanzen vor. ¹⁾²⁾³⁾ Wir verstehen darunter die gleichzeitige Messung von mechanischen und kalorischen Energieumsetzungen, aus denen die reversiblen thermomechanischen Größen, Arbeit und Wärme, bestimmt werden können.

In der vorliegenden Arbeit soll die Deformation von Polymeren im Übergangsbereich durch Aufstellung vollständiger Energiebilanzen näher untersucht werden. Hier treten neben

den reversiblen thermomechanischen Größen auch irreversiblen Anteile von Arbeiten und Wärmen auf. Man erhält die elastischen Größen aus den verstreckungskalorimetrischen Meßdaten erst nach Abtrennung der in ihnen enthaltenen irreversiblen Anteile. Die reversiblen Arbeiten und Wärmen können außerdem noch über thermodynamische Beziehungen aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet werden.

Als geeignete Substanzen für die geplanten Untersuchungen boten sich Acrylate an. Die Glastemperatur dieser Polymeren liegt nur wenig unterhalb der Zimmertemperatur, so daß ihr Übergangsbereich mit dem Meßbereich des verwendeten Verstreckungskalorimeters übereinstimmt. Ferner zeigen die Trans- und Gauche-Konformationen der Acrylatketten nach Tobolsky^{3a)} keine Energieunterschiede. Im geeigneten Temperaturbereich sollten sich solche isoenergetische Polymere daher nahezu ideal entropieelastisch verhalten.

1.2 Einleitende Vorbemerkung

Ein realer Kautschuk setzt bekanntlich mit Annäherung an die Glastemperatur einer Deformation immer höheren Widerstand entgegen.

Die Ursachen hierfür sind Verschlaufungen und Verhakungen der Kettenmoleküle, welche sich mit abnehmender Temperatur immer schwerer lösen und einen zusätzlichen Beitrag zum Widerstand des chemischen Netzwerkes⁺ liefern. Eine solche - prinzipiell lösbare - Verhakung wirkt, solange sie besteht, wie eine chemische Vernetzung⁴⁾. Sie ist somit von dieser nicht zu unterscheiden, wenn sie nur während der gesamten Meßzeit stabil ist. Die Gesamtheit der physikalischen Netzpunkte bildet ein zusätzliches physikalisches Netzwerk, welches sich dem chemischen Netzwerk überlagert.

⁺ Unter dem Begriff "chemisches Netzwerk" soll das System der intermolekularen chemischen Beziehungen verstanden werden.

Eine Untersuchung von Deformationen im Übergangsbereich muß sich daher mit der Temperaturabhängigkeit von Dichte und Stabilität des physikalischen Netzwerkes befassen, welche durch die Größe $Z=N-\Delta N$ charakterisiert werden. Dabei ist N die Zahl der ursprünglich vorhandenen und ΔN die Zahl der sich während der Meßzeit lösenden physikalischen Netzpunkte. N und ΔN sind Funktionen der Temperatur derart, daß Z mit Annäherung an die Glastemperatur stets zunimmt. Das Anwachsen von N mit sinkender Temperatur liefert ein Maß für den wachsenden Widerstand der Probe gegen Verformung, während ΔN die Relaxation der Probe während und nach der Dehnung beschreibt und damit ein Maß für irreversibel in Wärme umgewandelte Deformationsarbeit darstellt.

Zur Bestimmung der thermoelastischen Arbeiten und Wärmen aus den verstreckungskalorimetrischen Meßdaten wird folgender Weg eingeschlagen:

- a) Zur Beschreibung des gemessenen Kraft-Dehnungsverlaufes wird eine Formel abgeleitet, die den experimentellen Verlauf möglichst gut wiedergibt. Änderungen der Versuchsbedingungen wie Temperatur, Zuggeschwindigkeit und Wartezeiten werden über die experimentell ermittelten entsprechenden Abhängigkeiten des Elastizitätsmoduls der Substanz erfaßt. Durch Integration der Formel erhält man die Deformationsarbeit und aus der Abhängigkeit des Moduls von der Relaxation der Probe die in jedem Zeitpunkt in der Probe elastisch gespeicherte Energie.
- b) Durch Messungen der Deformationsarbeit bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zuggeschwindigkeit v und Extrapolation auf $v \rightarrow 0$ können die dissipativen Energiebeiträge experimentell bestimmt werden. Das ermöglicht eine Prüfung der rechnerisch nach a) aus den Moduln ermittelten Ergebnisse.

- c) Aus der gleichzeitigen Messung von Deformationsarbeit und zugehöriger Wärmetönung können nun durch Abtrennung der dissipativen Energieanteile die Werte der thermoelastischen Größen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden.
- d) Zusätzlich zu den mechanischen und verstreckungskalorimetrischen Messungen wird die Abhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten von Temperatur und Dehnungsgrad bestimmt. Thermodynamische Beziehungen zwischen Ausdehnungskoeffizient und Wärmetönung erlauben, die zu erwartenden Wärmen zu berechnen. Durch Vergleich mit den nach c) erhaltenen Werten wird die Konsistenz beider Aussagen überprüft.

Apparaturen, Proben und Meßverfahren

1 Die Meßapparaturen

Die vorliegenden Deformationsarbeiten und -wärmen kautschukelastischer Proben wurden mit einem Dehnungskalorimeter gemessen. Ferner wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten verschieden belasteter Proben dilatometrisch ermittelt.

Das Kalorimeter wurde bereits in einigen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben¹⁾³⁾⁵⁾. Es soll hier nur das Meßprinzip kurz wiederholt werden. Die Apparatur besteht aus zwei luftgefüllten in ihren geometrischen Abmessungen identischen Zylindern (Länge 30 cm, Durchmesser 5 cm). In dem einen Gefäß befindet sich die Meßprobe, die mit einem durch Quecksilberdichtungen eingeführten Stahldraht längs der Zylinderachse gedehnt werden kann. Im zweiten Gefäß befinden sich an Stelle der Probe zwei Heizwendeln. Beide Zylinder werden während des Versuchs in einem Wärmebad sorgfältig auf gleicher konstanter Temperatur gehalten. Die bei Verformung der Probe entstehende Wärme fließt über das Füllgas zur Zylinderwand ab, wobei sich der Gasdruck etwas erhöht. Über ein Differenzmanometer zwischen beiden Zylindern wird mit Hilfe eines Regelverstärkers ein Steuerstrom erzeugt, der mit der Heizwendel im zweiten Gefäß den Wärmestrom aus der Probe zeitlich genau nachbildet. Das Quadrat des Heizstromes wird registriert, so daß man den Wärmestrom aus der Probe als Funktion der Zeit erhält. Graphische Integration über die Zeit (Verstreckungsgeschwindigkeit ist konstant!) ergibt dann die Wärmetönung des mechanischen Vorgangs. Um auch Abkühlungen der Probe erfassen zu können, wird das Differenzmanometer so eingestellt, daß es seinen Nullpunkt bei einer geringen Verheizung im Vergleichszylinder besitzt. Bei Abkühlung der Probe sinkt dann die Heizleistung im Vergleichsgefäß. Durch zusätzliche Thermostatisierung des

Differenzmanometers konnte der Meßbereich des Kalorimeters auf Zimmertemperatur $\pm 25^{\circ}$ erweitert werden, während früher nur Abweichungen von ca. 3° von der Zimmertemperatur möglich waren.

Die Zugvorrichtung zur Dehnung der Probe besteht aus einer Schraubenspindel, die von einem Elektromotor über Untersetzungsgetriebe mit konstanter Geschwindigkeit gehoben und gesenkt werden kann. Die zur Deformation nötige Kraft wird von einer am unteren Ende der Spindel befestigten Dehnungsmeßstreifenanordnung praktisch weglos gemessen. Die Deformationsarbeit erhält man durch Planimetrieren der registrierten Kraft-Zeit-Kurven.

Die Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte in einem Dilatometer mit regelbarer Temperatureinstellung.⁺ Die Probe hängt in einem Ofen aus Kupferblöcken mit rechteckigem Innenraum (1,5x1,5x15 cm) und wird über einen Zugdraht mit einem Gewicht belastet. Ein induktiver Weg (Hottinger Meßtechnik, W 10, Typ 112.05) registriert die Verschiebung des Zugdrahtes und damit die Längenänderung der belasteten Probe mit der Temperatur. Der Ofen kann sowohl elektrisch geheizt als auch durch flüssige Kühlmittel (flüssige Luft, Alkohol, Wasser) temperiert werden und erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 80° bis 450° K. Der Probenraum des Ofens kann mit Stickstoff gespült werden. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Meßwerkregler (Hartmann & Braun, INDIN 192) und erlaubt sowohl kontinuierliche Temperaturänderung (Geschwindigkeit: 0,002 bis $2 \frac{\text{grad}}{\text{min}}$) als auch Änderung in beliebig wählbaren Temperaturstufen.

⁺ Es handelt sich um eine von C. Engelter ⁶⁾ entwickelte, später verbesserte Apparatur.

2 Die Proben und ihre Herstellung

Die verwendete Substanz ist Polyacrylsäureäthylester, vernetzt mit Glykoldimethacrylat.

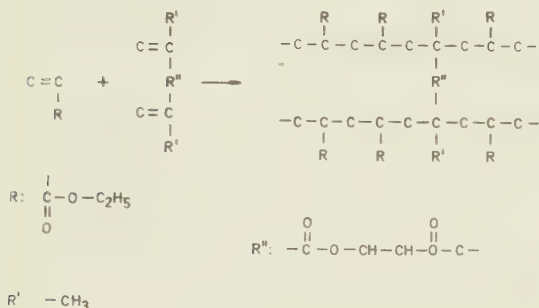


Abb. 1

Es wurde eine Mischung der beiden Komponenten unter Verwendung von Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) als Initiator durch dreistündige U-V-Bestrahlung in flachen Glasküvetten bei Zimmertemperatur polymerisiert. Die ursprünglich flüssige Mischung verfestigte sich innerhalb der ersten 60 Minuten. Nach einer anschließenden Temperung von 12 Stunden bei 65°C wurde die Küvette zerschlagen, die Folie herauspräpariert und zur Entfernung von Monomerresten weitere 24 Stunden bei 10 Torr und 65°C getempert.

Man erhält so Folien von ca. 1 mm Dicke, die zur Untersuchung in 1 cm breite Bändchen zerschnitten wurden. Die Proben sind in Aceton und Essigsäureäthylester völlig unlöslich. Es konnten auch nach längerer Quellzeit im Lösungsmittel keine herausgelösten Monomere oder Oligomere nachgewiesen werden.

Bei der Herstellung definierter Vernetzungsdichten muß beachtet werden, daß der Polymerisationsgrad groß genug ist, um den Einbau mehrerer Vernetzermoleküle in eine Kette zu ermöglichen. Dies kann durch geeignet niedrige Initiatorkonzentration (0,05 Gew.%) erreicht werden. Weiter müssen aber noch bis zu hohen Polymerisationsgraden die "freien Enden" der Ketten berücksichtigt werden, die Kettenstücke also, die nur an einer Seite durch Vernetzermoleküle begrenzt werden.

Als Polymerisationsgrad P wird die Zahl der aneinandergereihten Vinylgruppen betrachtet, auch wenn einzelne Vinylgruppen zu bifunktionellen Vernetzermolekülen gehören. Die "mittlere Kettenlänge" $\bar{n}$ ist die Zahl der Vinylgruppen zwischen zwei Vernetzungspunkten bzw. die Zahl der Vinylgruppen eines freien Endes.

Kennt man den Polymerisationsgrad P, so ergibt sich als mittlere Kettenlänge $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{1}{\frac{1}{P} + 2 \frac{N}{A}} \quad (2-1)$$

bzw. als Zahl der Monomeren pro Vernetzermolekül:

$$\frac{A}{N} = \frac{2 \bar{n} P}{P - \bar{n}} \quad (2-2)$$

$$\text{Aus} \quad \frac{A}{N} = \frac{X_M \cdot \rho_M \cdot M_V}{X_V \cdot \rho_V \cdot M_M} = \frac{Y_M \cdot M_V^{++}}{Y_V \cdot M_M} \quad (2-3)$$

-
- ⁺ N = Zahl der Vernetzungen
A = Zahl der Monomeren
P = Polymerisationsgrad

- ⁺⁺ Index M,V bedeutet Monomere bzw. Vernetzer
M = Molekulargewicht, ρ = Dichte, X = Volumenanteil,
Y = Massenanteil

ergibt sich sofort der

Volumenanteil:
$$X_v = \frac{1}{1 + \frac{2 \cdot \bar{n} \cdot P \cdot \rho_v \cdot M_H}{(P - \bar{n}) \cdot \rho_H \cdot M_v}} \quad (2-4)$$

bzw. der

Massenanteil
$$Y_v = \frac{1}{1 + \frac{2 \cdot \bar{n} \cdot P \cdot M_H}{(P - \bar{n}) \cdot M_v}} \quad (2-5)$$

des Vernetzers

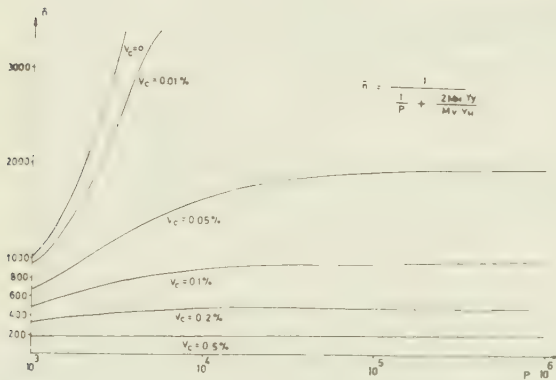


Abb. 2 Mittlere Kettenlänge $\bar{n}$ in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad P
 V_c = Vernetzerkonzentration in Gewichtsprozent

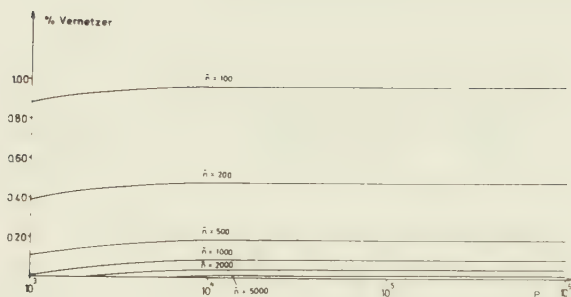


Abb. 3 Vernetzerkonzentration in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bei vorgegebener Kettenlänge

Die Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge $\bar{n}$ vom Polymerisationsgrad P wird mit steigendem P geringer und ist für $P > 10^4$ praktisch vernachlässigbar.

Nach dem angegebenen Verfahren wurden Proben für

$$\bar{n} = 100, 200, 500, 1000$$

angesetzt. Untersucht wurden vorwiegend Proben der mittleren Kettenlänge $n = 1000$.

3 Chemische und reale Vernetzungsdichte

Die Beziehung zwischen der Vernetzungsdichte einer Probe und ihrem Elastizitätsmodul E ist durch die Gleichung

$$E = 3 \cdot G \cdot k \cdot T = 3 \cdot \frac{\rho \cdot RT}{M} \quad 7) \quad (2-6)$$

gegeben.

$$G = \frac{L \cdot \rho}{M} \left[\frac{1}{\text{cm}^3} \right] \frac{\text{Zahl der Ketten}}{\text{cm}^3}$$

$$L = 6,02 \cdot 10^{23} \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right] \text{ Loschmidt'sche Zahl}$$

$$k = 1,407 \cdot 10^{22} \left[\frac{\text{cmkp}}{\text{grd}} \right] \text{ Planck-Boltzmann-Konstante}$$

$$R = 84,7 \left[\frac{\text{cmkp}}{\text{grd Mol}} \right] \text{ Gaskonstante}$$

$$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \text{ Dichte}$$

$$M \left[\frac{\text{g}}{\text{Mol}} \right] \text{ Molekulargewicht einer Kette zwischen zwei Vernetzungspunkten}$$

$$T \left[^\circ\text{K} \right] \text{ absolute Temperatur}$$

Aus den chemischen Ansätzen entsprechend dem vorangehenden Kapitel lassen sich so die zu erwartenden Moduln der Substanz berechnen. Der Vergleich der theoretisch zu erwartenden Moduln mit den Meßwerten zeigt aber große Differenzen.



Abb. 4 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T

- Meßwerte
- Modul für chem. Netzwerk (Abschn.3.22
- berechnet nach Gleichung (2-6) Tab.I)

Entsprechende Ergebnisse wurden bereits von Flory angegeben.⁸⁾

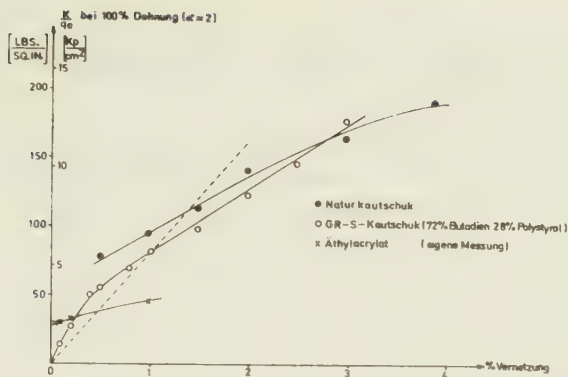


Abb. 5 (Nach Flory⁸⁾ p 239) Abhängigkeit der Kontraktionskraft vom Vernetzungsgrad für chemisch vernetzte Polymere bei 100% Dehnung

Die eingezeichneten X sind eigene Meßwerte entsprechend Abb. 4. Die Ergebnisse sind zunächst sehr überraschend. Die gemessenen Moduln sollten niedriger liegen, als es dem stöchiometrischen Ansatz entspricht, weil man nicht erwarten darf, daß stets beide funktionellen Gruppen der Vernetzermoleküle in Molekülketten eingebaut werden können. Nach Einbau der ersten funktionellen Gruppe ist das Molekül in seiner Beweglichkeit stark behindert, so daß der Einbau der zweiten Gruppe gegenüber dem der ersten geringere Wahrscheinlichkeit besitzt. Wie die nachfolgenden Untersuchungen von Abschn. 3.22 zeigen, kann dieser Effekt auch nicht durch stabile physikalische Vernetzung erklärt werden. Man erhält nach Abtrennung des Einflusses aller löslichen physikalischen Netzpunkte den

in Abb. 4 punktierten Verlauf des Elastizitätsmoduls einer Probe, deren chemisch angesetzte mittlere Kettenlänge $\bar{n} = 1000$ betragen sollte.

Eine Lösung dieses Problems dürfte sich jedoch nach einer Theorie von L.C. Case ⁹⁾ ergeben. Danach wird angenommen, daß sich bei der Polymerisation von Netzwerken geschlossene Schleifen bilden, die ihrerseits von anderen geschlossenen Schleifen durchdrungen werden. Neben der chemischen Vernetzung bildet sich ein zusätzliches kettenartiges Netzwerk, dessen Glieder die einzelnen geschlossenen Schleifen darstellen. Diese Schleifendurchdringung kann ebenso wirkungsvoll die Netzwerkverformung behindern wie die kovalenten Bindungen der chemischen Netzbrücken. Setzt man die reale Vernetzungsdichte $\chi_{\text{real}} = \chi_{\text{chem}} + \chi'$, wobei χ_{chem} die Zahl der chemischen Netzbrücken, die aus dem stöchiometrischen Ansatz berechnet werden und χ' die Dichte der von Schleifendurchdringung gebildeten Netzpunkte bedeutet, so erhält man nach Case für den gewählten Ansatz mit $\bar{n}$

$$= 1000: \frac{\chi_{\text{real}}}{\chi_{\text{chem}}} = 3$$

Aus dem Experiment mit Gleichung 2-6 erhält man

$$\frac{\chi_{\text{real}}}{\chi_{\text{chem}}} = 2,2 \text{ bis } 2,9$$

Die Übereinstimmung beider Werte ist gut, zumal man erwarten muß, daß die chemische Vernetzungsdichte der Probe kleiner ist, als es dem Ansatz entspricht, und somit der gemessene Quotient näher an 3 als an 2 liegen dürfte.

4.4 Glastemperatur der Proben

Die Glastemperatur der Proben wurde refraktometrisch bestimmt. Es wurden dazu flache Probenstücke auf das Prisma eines Abbé-Refraktometers gepreßt und der Brechungsindex in Reflexion gemessen.

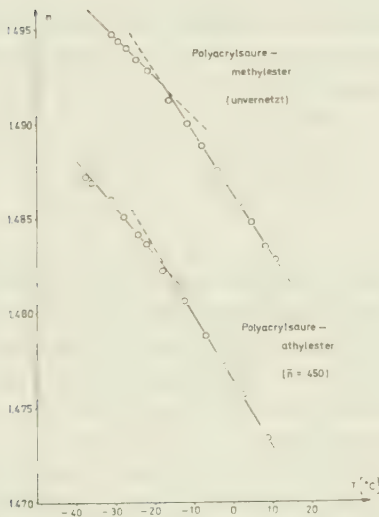


Abb. 6 Glastemperatur aus dem Knick der Temperaturkurve des Brechungsindex

Abb. 6 zeigt den Brechungsindex als Funktion der Temperatur für eine vernetzte und eine unvernetzte Probe. Weitere Meßkurven an vernetzten Substanzen mit $\bar{n} = 100$ und $\bar{n} = 1000$ decken sich mit der dargestellten Kurve. Der Ge-

halt an bifunktionellen Vernetzermolekülen liegt bei allen verwendeten Proben unter 1% (vergl. Abb. 3).

Von Ueberreiter¹⁰⁾ sind schon früher Glastemperaturen aus dem Knick der Volumen-Temperatur-Kurven u.a. an vernetztem Polystyrol und Naturkautschuk bestimmt worden. Eine merkliche Verschiebung der Glastemperatur gegenüber der unvernetzten Substanz wurde erst bei Konzentrationen der vernetzenden Komponenten (Divinylbenzol und Schwefel) von 10% und mehr beobachtet.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben ist demnach ein Einfluß der Vernetzungsdichte auf die Lage der Glastemperatur nicht zu erwarten.

2.5 Meßverfahren

Die Proben bestanden aus Bändern von rechteckigem, über die ganze Länge konstantem Querschnitt (Länge 5 cm, Breite 1 cm, Dicke 0,1 cm). Außer den vorbereitenden Untersuchungen zur Bestimmung von Vernetzungsdichte und Glastemperatur wurden hauptsächlich zwei Meßverfahren zur Deformation der Proben angewendet.

Bei den mechanischen und kalorimetrischen Untersuchungen wurde mit unterschiedlichen, aber während der Deformation konstanten Geschwindigkeiten gedehnt und entlastet; die dazu nötigen Kräfte wurden gemessen und registriert. Zwischen Ende der Dehnung und Beginn der Entlastung sowie bei Wiederholung des Versuchs zwischen Ende der Entlastung und Beginn der erneuten Dehnung wurden Wartezeiten von jeweils 15 Minuten eingelegt. Die Meßzeit zwischen zwei Dehnungszyklen betrug also 30 Minuten zuzüglich der Zeit für Dehnung und Entlastung. Alle Experimente wurden in thermostatisierten Gefäßen durchgeführt, so daß die

Versuchsführung, soweit es das Wärmeleitvermögen der Proben zuließ, isotherm war. Die bei Deformation entstehenden Wärmen sind aber so klein, daß die Temperaturänderung der Proben auch bei sehr schneller Verformung stets geringer als 1° bleibt. Die mechanischen Vorversuche beschränkten sich auf Kraft- und Längenmessungen, wobei der Dehnungsbereich bis $\alpha = 3^{+}$ und die Dehngeschwindigkeit v_K^{++} zwischen $v_K = 0,1 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ und $v_K = 10 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ variiert wurden. Auf Grund der gewonnenen experimentellen Erfahrung wurden die kalorimetrischen Versuche mit der Geschwindigkeit $v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ und dem Dehnungsgrad $\alpha = 2$ durchgeführt. Neben den mechanischen Größen wurde hierbei noch der Wärmestrom aus der Probe gemessen; die graphische Integration der Fläche unter der Registrierkurve ergab die Gesamtwärme. Infolge des schlechten Wärmeleitvermögens der Proben und der Einstellzeit der Apparatur von ca. 5 Sekunden mißt man die in der Probe entstehende Wärme zeitlich verzerrt und verzögert. Als genaue Meßgröße kann also nur die integrierte Gesamtwärme gemessen werden. ¹⁾ Die Wartezeiten von 15 Minuten reichen aber völlig aus, um Wärmen für Dehnung und Entlastung getrennt registrieren zu können.

Während bei den mechanischen und kalorimetrischen Versuchen neben der Dehngeschwindigkeit die Länge der gedehnten Probe vorgegeben und die sich einstellende Kraft gemessen wurde, wurden bei weiteren dilatometrischen Ver-

⁺ Als Bezeichnung für Dehnungsgrade werden in dieser Arbeit die Größen $\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\text{Endlänge}}{\text{Anfangslänge}}$ und

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0} \frac{\text{Längenänderung}}{\text{Anfangslänge}}$$

nebeneinander verwendet, weil sich viele Gleichungen entweder mit der einen oder der anderen Variablen übersichtlicher darstellen lassen

⁺⁺ v_K ist die Geschwindigkeit zwischen den beiden Probenklammern in $\frac{\text{cm}}{\text{min}}$

suchen die Proben mit einem Gewicht belastet und die sich einstellende Länge gemessen. Die Proben wurden im Dilatometer unter Belastung aufgeheizt und die bei langsamer Abkühlung und erneuter Aufheizung sich jeweils einstellende Gleichgewichtslänge registriert. Der Dehnungsgrad der Proben war bei der höchsten gewählten Belastung im Bereich von $\alpha = 2$. Der Vorgang der Dehnung konnte hier unbeachtet bleiben, weil die Proben tagelang unter Last blieben und nur bei Änderung der Belastung einige Stunden entlastet wurden.

3. Mechanische Messungen

3.1 Beschreibung der Kraftdehnungsdiagramme durch Dehnungsgesetze

3.1.1 Lineare Zugdehnungsbeziehung für große Dehnung

In diesem Kapitel sollen Formeln abgeleitet werden, welche das Zugdehnungsverhalten der untersuchten Polyacrylate beschreiben. Das Zugdehnungsdiagramm kautschukartiger Substanzen ist bekanntlich nichtlinear. Mit Hilfe des Hooke'schen Gesetzes läßt sich für den Beginn der Dehnung aus der Anfangssteigung der Probe ein Elastizitätsmodul definieren.

Aus dem Hooke'schen Gesetz:

$$\frac{K}{q} = E \frac{\Delta l}{l} \quad (3-1)$$

K = Zugkraft
q = Querschnitt der Probe
E = Elastizitätsmodul
l = Länge
V = Volumen

folgt für den Elastizitätsmodul der Substanz

$$E = \lim_{\substack{K \rightarrow 0 \\ \Delta l \rightarrow 0}} \frac{1}{q} \cdot \frac{K}{\Delta l} \quad (3-2)$$

Damit ist der Gültigkeitsbereich des Hooke'schen Gesetzes, welcher sich auf infinitesimale Deformation isotroper Proben beschränkt, erschöpft. Vernachlässigt man aber, daß eine vorgedehnte Probe nicht mehr isotrop ist, so läßt sich auch für endliche Dehnungen ein Elastizitätsmodul definieren, der mit dem Hooke'schen Gesetz verträglich ist. Wählt man den vorgedehnten Zustand einer Probe zum Ausgangspunkt einer erneuten Dehnung, indem man eine Zusatzkraft dK anlegt und eine Zusatzverlängerung dl erhält, so gilt an dieser Stelle 1:

$$E = \frac{1}{q} \left(\frac{dK}{dl} \right)_1 \quad \text{bzw.} \quad E = \frac{l^2}{V} \left(\frac{dK}{dl} \right)_1 \quad (3-3)$$

Diese Gleichung läßt sich unter der Bedingung der Volumenkonstanz der Probe bei Dehnung ($V = l \cdot q = l_0 \cdot q_0 = \text{konstant}$, bzw. $\frac{1}{l} = \frac{q_0}{q}$)⁺ mit den Anfangsbedingungen $l = l_0$ für $K = 0$ integrieren zu

$$\frac{K}{q_0} = E \frac{\Delta l}{l} \quad \text{bzw.} \quad \frac{K}{q} = E \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3-4)$$

Wie in Abschn. 3.13 gezeigt wird, folgen die Meßwerte bis zum Dehnungsgrad $\gamma = 1,5$ diesem Gesetz weitgehend.

Zur Untersuchung der Volumenänderung der Probe während der Dehnung muß die Querkontraktionszahl μ gemessen werden. Bezeichnet d einen Durchmesser der Probe senkrecht zur Dehnungsrichtung, so ist μ definiert als

$$\mu = - \frac{\frac{\Delta d}{d_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad (3-5)$$

Diese Definition gilt wieder wie das Hooke'sche Gesetz für infinitesimal kleine Verformungen. Bei endlicher Deformation wird μ eine Funktion von γ . Eine Volumenänderung bei Dehnung läßt sich mit Gl (3-5) darstellen:¹¹⁾

$$V = V_0 (1 + \gamma) \cdot (1 - \mu \cdot \gamma)^2 \quad (3-6)$$

beziehungsweise

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\mu) \gamma + (\mu^2 - 2\mu) \gamma^2 + \mu^2 \gamma^3 \quad (3-7)$$

Aussagen über μ lassen sich nur machen, wenn man annimmt, daß $\Delta V = \Delta V^* \gamma$ gilt, wobei ΔV^* die Volumenänderung beim

⁺ Mit Null indizierte Größen beziehen sich auf den isotropen Zustand der Probe; l und q bezeichnen Länge und Querschnitt der Probe im gedehnten Zustand.

Dehnungsgrad $\gamma = 1$ darstellt. Es gilt dann

$$\frac{\Delta V^*}{V_0} = (1-2\mu) + (\mu^2-2\mu)\gamma + \mu^2 \cdot \gamma^2 \quad (3-8)$$

Aufgelöst nach μ ergibt sich

$$\mu = \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{1 + \frac{\Delta V^*}{V_0} \gamma}{1 + \gamma}} \quad (3-9)$$

Auch im Falle der Volumenkonstanz bei Dehnung, d.h. für $\Delta V^* = 0$ bleibt μ eine Funktion von γ , wie aus Gleichung (3-9) folgt.

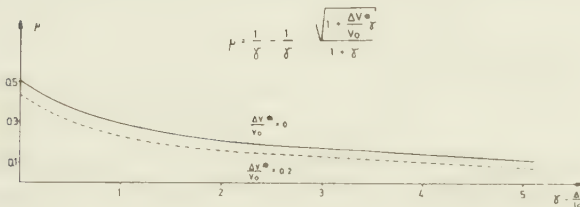


Abb. 7 Querkontraktionszahl μ in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad. Die ausgezogene Kurve gilt für Volumenkonstanz während der Verformung

Eine Messung der Querkontraktionszahl μ direkt aus Längsdehnung und Querverkürzung dürfte schwierig und ungenau

sein, weil die Definition offenbar

$$\mu_0 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\frac{\Delta d}{d_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad (3-10)$$

lauten muß, wenn man die übliche Beziehung $\mu = 0,5$ für Volumenkonstanz beibehalten will. Gleichung (3-8) geht dann über in

$$\frac{\Delta V^*}{V_0} = 1 - 2\mu_0 \quad (3-11)$$

ΔV^* , die Volumenänderung beim Dehnungsgrad $\gamma = 1$, kann relativ leicht und genau gemessen werden. Die Gültigkeit $\Delta V = \Delta V^* \cdot \gamma$ muß allerdings in jedem Fall geprüft werden.

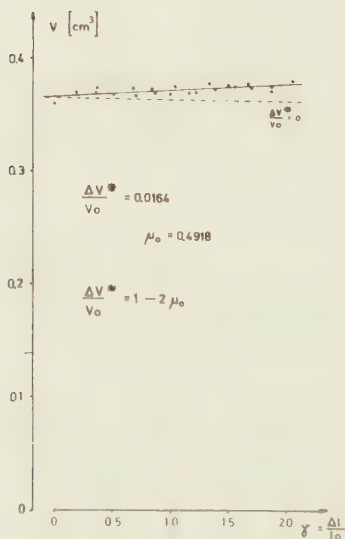


Abb. 8

Volumenänderung einer vernetzten Probe ($\bar{n}=2000$) bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad

Lassen wir eine Volumenänderung beim Dehnen zu, so läßt sich Gleichung (3-3) nicht in dieser einfachen Form integrieren. Die Abhängigkeit des Volumens von γ erhalten wir aus Gleichung (3-11) mit

$$V = V_0 \left[(1-2\mu_0) \cdot \gamma + 1 \right] \quad (3-12)$$

Setzt man dies in Gleichung (3-3) ein, so erhält man durch Integration eine Zugdehnungsbeziehung, die auch Volumenänderung während der Dehnung erfaßt.

$$\frac{K}{q} = E \left[(1-2\mu_0) \cdot \ln(1+\gamma) + 2\mu_0\gamma \right] \quad (3-13)$$

Für $\mu = 0,5$ geht dieses Gesetz wieder in die einfache Form der Gleichung (3-4) über.

3.12 Andere Dehnungsgesetze

Üblicherweise wird in der Literatur ein anderes Dehnungsgesetz für einachsige Dehnung von Kautschuk angegeben:

$$\frac{K}{q} = G \cdot \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3-14)$$

Im Vergleich dazu wird die aus dem Hooke'schen Gesetz gewonnene Beziehung

$$\frac{K}{q} = E \cdot (\alpha - 1) \quad (3-4)$$

betrachtet. Die obere Gleichung läßt sich sowohl aus molekularen Modellen ⁷⁾¹²⁾ über die Entropie kautschukelastischer Substanzen als auch aus einer allgemeinen phänomenologischen Elastizitätstheorie ¹³⁾ ableiten. Im Rahmen dieser Theorie ist noch die relativ einfache Beziehung

$$\frac{K}{q} = 2 \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \left(C_1 + \frac{1}{\alpha} C_2 \right) \quad (3-15)$$

mit zwei Anpassungsparametern, die bereits früher von Mooney ¹⁴⁾ abgeleitet wurden, für die einachsige Zugdehnung von besonderer Bedeutung.

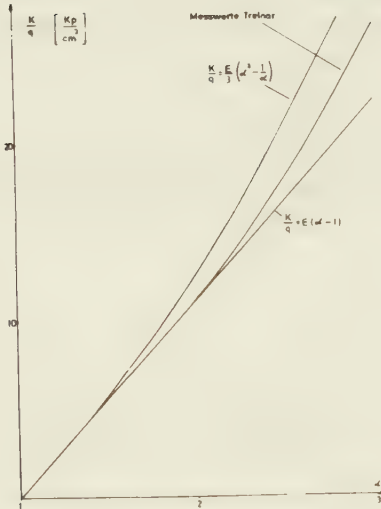


Abb. 9

Vergleich von Zugdehnungsgesetzen mit Meßwerten von Treloar ¹⁵⁾ an vulkanisiertem Naturkautschuk (8% Schwefel). Die Meßwerte K/q_0 wurden unter der Annahme der Volumenkonstanz auf K/q umgerechnet

Abb. 9 zeigt einen Vergleich der Zugdehnungsbeziehungen mit Messungen von Treloar an schwach vulkanisiertem Naturkautschuk. ¹⁵⁾ Die Mooneysche Gleichung gibt die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten, bedarf jedoch zweier Anpassungskonstanten. Gleichung (3-4), welche zur Anpassung nur eine Konstante benötigt, beschreibt den Anfang der Meßkurve bis zu Dehnungen von 150% richtig. Da es bei der vorliegenden Arbeit darauf ankommt, den Kurvenverlauf in einem begrenzten Dehnungsbereich möglichst genau zu be-

schreiben, wurde bei der Untersuchung des Zugdehnungsverhaltens von vernetzten Polyacrylsäureestern die Beziehung $\frac{K}{q} = E (\alpha - 1)$ zur Beschreibung gewählt.

3.13 Vergleich der Dehnungsgesetze mit Meßwerten

Die nachfolgenden Abbildungen geben eine Übersicht der Zugdehnungsdiagramme unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Man findet für alle Versuche weitgehend lineares Verhalten, wenn man die Zugkraft auf den jeweiligen Probenquerschnitt bezieht, was der Konstanz des durch Gleichung (3-4) definierten Elastizitätsmoduls E für den einzelnen Dehnungszyklus entspricht. E ist also ein geeigneter Parameter der Versuchsbedingungen, welche zunächst in drei Gruppen eingeteilt werden können.

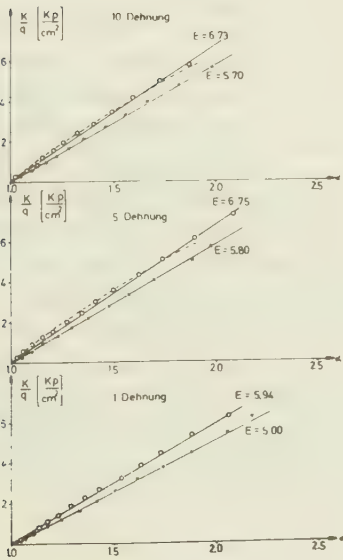


Abb. 10

Zugspannung bezogen auf den jeweiligen Probenquerschnitt in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei 10 aufeinander folgenden Deformationszyklen. Mittlere Kettenlänge: $\bar{n} = 1000$, $T = 22^{\circ} \text{C}$,

$$v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

○—○ $\frac{K}{q}$ bei Dehnung

×—× $\frac{K}{q}$ bei Entlastung

- 1) Man beobachtet eine Änderung des Moduls, wenn man unter sonst konstanten Bedingungen mehrmals kurzzeitig nacheinander dehnt und entlastet. Es wurden 10 Zyklen im Abstand von 15 Minuten durchgeführt. Der Modul steigt zunächst an, läuft aber innerhalb der ersten 5 Zyklen auf einen konstanten Wert ein. Parallel zur Verfestigung der Probe vergrößert sich ihre Länge l_0 im unbelasteten Zustand. Im Laufe von etwa 24 Stunden schrumpft die unbelastete Probe wieder auf die ursprüngliche Länge, die sie vor dem ersten Zyklus hatte, und der oben beschriebene Versuch läßt sich in gleicher Weise wiederholen.

Entsprechend dieser Erfahrung wurden die später angegebenen Meßwerte aus Mittelwerten des 5. und 10. Dehnungszyklus gewonnen.

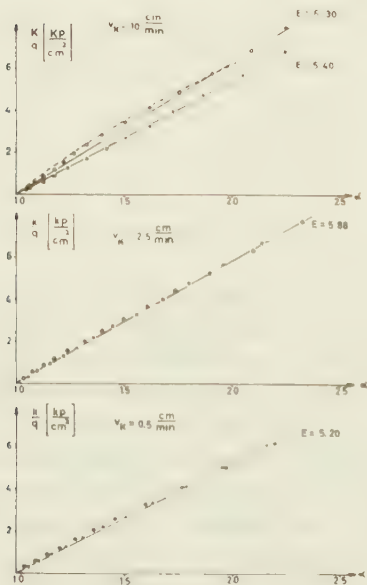


Abb. 11

Zugspannung bezogen auf den jeweiligen Probenquerschnitt in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten. Mittlere Kettenlänge: $\bar{n} = 1000$, $T = 30^\circ \text{C}$

—○— $\frac{K}{q}$ bei Dehnung

—×— $\frac{K}{q}$ bei Entlastung

- 2) Da das kalorimetrische Meßverfahren endliche Deformationsgeschwindigkeiten erfordert, muß die Abhängigkeit des Moduls von der Verstreckungsgeschwindigkeit untersucht werden. Abb. 11 zeigt ein Ansteigen von E mit der Deformationsgeschwindigkeit v . Für großes v findet man sogar unterschiedliche Werte des Moduls bei Dehnung und Entlastung, d.h. eine Aufspaltung der Zugdehnungskurve in zwei Äste, wie es auch schon in Abb. 10 zu beobachten ist.

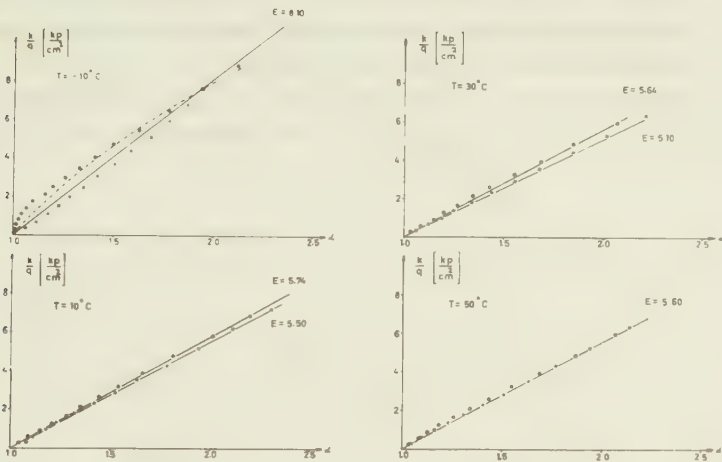


Abb. 12 Zugspannung bezogen auf den jeweiligen Querschnitt in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei verschiedenen Temperaturen. Mittlere Kettenlänge: $\bar{n} = 1000$, $v = 2 \frac{cm}{min}$

$\circ-\circ$ Meßwerte bei Dehnung
 $\times-\times$ Meßwerte bei Entlastung

- 3) Bei Variation der Versuchstemperatur durchläuft der Modul der Entlastungskurven ein Minimum. Weiter beobachtet man das Verschwinden der Aufspaltung der Zugdehn-

nungskurve bei hohen Temperaturen, dann nämlich, wenn die Spannung so schnell relaxiert, daß der Spannungsabbau schon während der Deformation erfolgt. Schließlich kann noch beobachtet werden, daß für -10°C die Dehnungs- und Entlastungskurven deutlich vom linearen Verhalten abweichen. Bei dieser Temperatur, die nur 7° über der refraktometrisch bestimmten Glastemperatur liegt (s. Abb. 4, S. 12), wird das physikalische Netzwerk so dicht, daß es die Wirkung des chemischen Netzwerkes weitgehend überspielt. Das Zugdehnungsdiagramm gleicht denen von unvernetzten Proben, wovon ein Beispiel in Abb. 13 dargestellt ist.

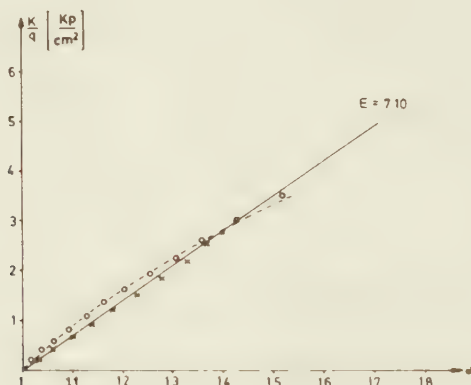


Abb. 13 Zugspannung bezogen auf den jeweiligen Probenquerschnitt in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad. Unvernetzte Probe, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$
o Meßwerte b. Dehnung, x Meßwerte b. Entlast.

Allen Zugdehnungskurven ist schließlich noch gemeinsam, daß die Meßwerte der Entlastung das lineare Zugdehnungsverhalten besser wiedergeben als diejenigen der Dehnung. Diese an sich geringfügigen Korrekturen werden u.a. im nächsten Kapitel behandelt.

3.2 Zeitverhalten des Elastizitätsmoduls und seine Abhängigkeit von Temperatur und Dehnungsgrad

3.21 Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Im vorangehenden Abschnitt wurde in einer Übersicht gezeigt, daß sich das Temperatur- und Zeitverhalten der Substanz durch den Elastizitätsmodul charakterisieren läßt. In den Abschn. 3.21 bis 3.25 werden die Abhängigkeiten des Moduls von den Versuchsbedingungen genauer untersucht.

Führt man Dehnungszyklen bei verschiedenen Temperaturen durch und mißt den Elastizitätsmodul jeweils am Ende der Wartezeit, also unmittelbar vor Beginn der Entlastung, so erhält man Diagramme, wie sie Abb. 14 zeigt.



Abb. 14

Elastizitätsmodul gemessen nach verschiedenen Wartezeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht dem Modul im Gleichgewichtszustand

Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls kann im allgemeinen nicht zeitunabhängig gemessen werden, weil sich das Relaxationszeitspektrum der Substanz zu kleinen τ -Werten verschiebt, wenn man die Temperatur erhöht. Man erhält also auch in der gleichen Wartezeit mit steigenden Temperaturen immer größere Gleichgewichtsnähe.

Um das thermodynamische Gleichgewicht, das erst bei unendlich großen Meßzeiten erreicht wird, wenigstens annähert herzustellen, muß man ein anderes Meßverfahren anwenden. Die Probe wird mit einem konstanten Gewicht belastet und mehrere Stunden bei möglichst hoher Temperatur (etwa 85° oberhalb T_g) gehalten. Bei genügend langsamer Temperaturabsenkung ($0,06 \frac{\text{grad}}{\text{min}}$) läßt sich in relativ kurzer Zeit die Länge $l(T)$ in einem Zustand messen, der praktisch unendlich großen Wartezeiten entspricht.

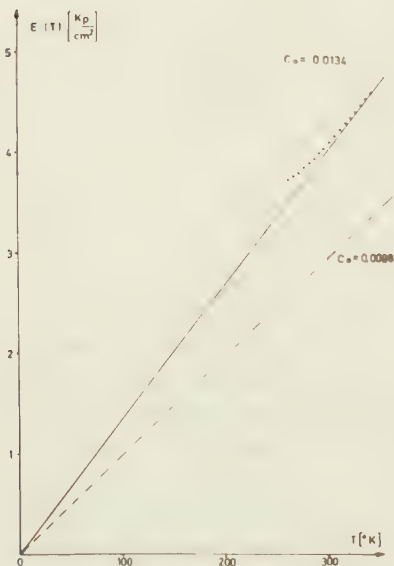


Abb. 15

Elastizitätsmodul bei zeitunabhängiger Messung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht dem Modul des chemischen Netzwerkes

Unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der isotropen Probe wird $C \cdot T$ als Modul der den langzeitlichen Probenzusammenhalt bedingenden chemischen Vernetzungen berechnet.

Die Meßwerte schmiegen sich der durch den absoluten Nullpunkt gehenden Geraden mit steigenden Temperaturen immer besser an, so daß etwa ab Zimmertemperatur mit temperaturunabhängiger konstanter Vernetzungsdichte und damit mit einem entropieelastischen Modul $E(T) = C \cdot T^+$ gerechnet werden kann.

Die Problematik eines Vergleiches beider Versuche soll in einem Schema verdeutlicht werden.

Den Übergang einer Probe vom ungedehnten Zustand I in den gedehnten Zustand II kann man in zwei prinzipiell unterschiedlichen Experimenten durchführen.

In Experiment 1 wird die gedehnte Länge der Probe vorgegeben und die Zugkraft gemessen. In Experiment 2 wird die Probe durch ein vorgegebenes Gewicht gedehnt und die sich einstellende Länge gemessen. Da diese Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden können, sind für jedes der beiden Experimente noch zwei Wege 1 und 2 sinnvoll, nämlich Weg 1, die isotherme Dehnung und Weg 2, die Dehnung bei einer Temperatur $T_1 > T_2$ mit anschließender Abkühlung auf die gewünschte Temperatur T_2 . Die Abb. 16

+ Nach W. Kuhn ⁷⁾ gilt für den Modul kautschukelastischer Substanzen $E = 3 \cdot G_0 \cdot k \cdot T$

$$\text{mit } k = \text{Boltzmannfaktor} \\ G_0 = \frac{\text{Zahl der Ketten}}{\text{cm}^3}$$

Die Konstante $C = \frac{E}{T} = 3 \cdot G_0 \cdot k$ ist also ein Maß für die Vernetzungsdichte der Substanzen (Vergl. auch Gl. (2-6) Seite 11).

zeigt die Schemata dieser beiden Experimente mit den Wegen 1 und 2.

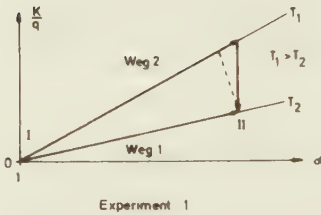
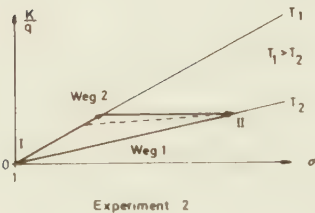


Abb. 16

Schematische Darstellung des Kraftdehnungsverlaufes zwischen gedehntem Zustand II und ungedehntem Zustand I (Näheres s. Text). Bei Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhält man den gestrichelten Verlauf



Für einen idealen Kautschuk ist der Gleichgewichtszustand einer gedehnten Probe bei konstanter Temperatur eindeutig durch die die Dehnung bewirkende Kraft und die Längenänderung der Probe gekennzeichnet. Über das Kraftdehnungsgesetz

$$\frac{K}{q} = E \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3-4)$$

läßt sich ein Modul E als eindeutiger Substanzparameter bestimmen, der darüber hinaus noch dem Temperaturgesetz $E = C \cdot T$ folgt. Die Wahl des Experimentes und der Weg der

Versuchsführung, wie in Abb. 16 dargestellt, haben keinen Einfluß auf den erreichten Zustand II, der eindeutig durch Zugkraft K , Temperatur T und Länge l einer konstant vernetzten Probe gegeben ist und der sich damit als ein echter Gleichgewichtszustand im Sinne der Thermodynamik erweist.

Im Übergangsbereich zwischen kautschukelastischem Verhalten und Glaszustand ergibt die Durchführung der Experimente 1 und 2 jedoch unterschiedliche Ergebnisse, und es muß geprüft werden, unter welchen Bedingungen Gleichgewichtszustände erreicht werden können, bzw. wie weit Gleichgewichtszustände überhaupt erreichbar sind. Experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich durch unterschiedliche Meßzeiten, in denen gleiche Zustände auf den Wegen 1 und 2 erreicht werden. Grundsätzlich werden Zustände, bei denen keine zeitliche Änderung mehr zu beobachten ist, auf Weg 2 schneller als auf Weg 1 erreicht. Die Meßzeiten können sich um Größenordnungen unterscheiden, und bei Temperaturen bis 50° oberhalb der Glastemperatur lassen sich gleiche Zustände oft überhaupt nicht mehr erreichen.

An Hand des angegebenen Schemas läßt sich eine Übersicht der durchgeführten Experimente aufstellen:

	Weg 1	Weg 2
Experiment 1	mechanische und verstreckungskalo- rimetrische Mes- sungen	Einzelversuche (linearer thermi- scher Spannungsko- effizient ⁺)
	Abschnitte: 3.24; 3.25; 4.1	Abschnitte: 2.3 Abb.4; 3.22 Abb. 18
Experiment 2	keine reproduzier- baren Meßergebnis- se	Systematische mechanische Mes- sungen (linearer thermi- scher Ausdehnungs- koeffizient)
		Abschnitte: 3.22; 3.23; 4.2

+

Der lineare thermische Spannungskoeffizient wurde von Wöhlisch ¹⁶⁾ analog dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gebildet:

$$\text{lin. therm. Ausdehnungskoeffizient } \beta = \frac{1}{l} \cdot \left(\frac{dl}{dT} \right)_K$$

$$\text{lin. therm. Spannungskoeffizient } \beta^* = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{dK}{dT} \right)_l$$

β^* erhält man aus Experiment 1 auf Weg 2, β entsprechend aus Experiment 2 auf Weg 2. Im Kautschukbereich lassen sich beide Koeffizienten über die lineare Zugdehnungsbeziehung

$$E = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{dK}{dl} \right) \quad) 3-3)$$

ineinander umrechnen. Es folgt dann sofort

$$E = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{dK}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dT}{dl} \right) = \frac{K}{q} \cdot \frac{\beta^*}{\beta}$$

mit

$$\beta = \frac{1}{E} \cdot \frac{K}{q} \cdot \beta^*$$

Die kalorimetrischen Messungen und die zugehörigen mechanischen Vorversuche sind aus apparativen Gründen nur isotherm, also auf Weg 1 durchführbar. Da das Kalorimeter nicht beliebig lange auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte, wurden die Meßzeiten für einen Deformationszyklus auf ca. 30 Minuten (Wartezeit 15 Minuten) beschränkt, obwohl in dieser Zeit noch kein Gleichgewicht erreicht wurde.

Die Durchführung einiger Versuche nach Experiment 1 auf Weg 2, die einer Versuchsführung mit sehr hohen Meßzeiten entspricht, lieferte konstante lineare thermische Spannungskoeffizienten im ganzen Temperaturbereich. Die Proben verhielten sich so, als ob sie den Gleichgewichtszustand erreicht hätten. Erst durch weitere Messungen nach Experiment 2 auf Weg 2 zur Ermittlung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten konnte nachgewiesen werden, daß es sich hier um ein Pseudogleichgewicht handeln muß. Außerdem war das Ziel die Berechnung reversibler Deformationswärmen über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Eine Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten aus dem Spannungskoeffizienten ist nach Wöhlisch zwar möglich, doch ergibt eine Umrechnung bei Abweichungen vom Gleichgewicht zusätzliche Unsicherheiten, so daß eine direkte Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Experiment 2 Weg 2 zweckmäßiger erschien. Die letztgenannten Messungen waren bei genügend großen Wartezeiten reproduzierbar, während Versuche nach Experiment 2 Weg 1 keine brauchbaren Werte des Ausdehnungskoeffizienten ergaben.

In den folgenden beiden Abschnitten (3.22, 3.23) werden zuerst die zeitunabhängigen Modulmessungen, also alle Versuche, die in der Spalte "Weg 2" stehen, behandelt. Abschnitt 3.24 befaßt sich mit zeitabhängigen Messungen, die unter "Weg 1" aufgeführt sind. Die Modulmessungen erfolgen 15 Minuten nach beendeter Dehnung, wenn alle Einflüsse der Dehngeschwindigkeit abgeklungen sind. Die Zeit-

abhängigkeit ist hier eine Folge der Verschiebung des Relaxationsspektrums mit der Temperatur.

In einem weiteren Abschnitt (3.25) wird das geschwindigkeitsabhängige Verhalten des Moduls während der Dehnung untersucht und eine Korrektur der Zugdehnungsbeziehung abgeleitet.

An Hand der Meßergebnisse wird schließlich im Abschnitt 3.26 eine Modellvorstellung zur Entstehung von Dissipationswärmen und zur Wärmetönung während der Relaxation von kautschukelastischen Proben entwickelt und diskutiert.

3.22 Einfluß von Temperatur und Dehnungsgrad bei zeitunabhängiger Modulummessung

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten im Übergangsbereich gegenüber dem des Kautschukbereiches liegt, wie schon in der Einführung erwähnt, in der Überlagerung des durch unlösbare chemische Bindungen gebildeten Netzwerkes durch ein physikalisches Netzwerk, dessen Haftpunkte sich lösen können.

Man kann sich einen solchen physikalischen Haftpunkt als Verschlaufung zweier Ketten vorstellen, die unter Zug Glied für Glied voneinander abgleiten, bis sie sich schließlich völlig voneinander lösen. Durch thermische Fluktuation allein wird ein solcher gerichteter kooperativer Prozeß kaum ablaufen. Erst wenn eine derartige Verschlaufung durch äußere Dehnung unter Zug steht, hängt ihre Lebensdauer von der thermischen Fluktuation und damit von der Temperatur der Probe ab. Die weiter unten angegebenen Messungen lassen allerdings den Schluß zu, daß der Dehnungsgrad der Probe den überwiegenden Einfluß auf die Lebensdauer physikalischer Vernetzungen hat.

Mit dem Bild des physikalischen Netzwerkes lassen sich bereits einige Unterschiede voraussagen, wenn die Dehnung nach Experiment 1 oder 2 durchgeführt wird.

Dehnt man eine Probe durch Anhängen eines konstanten Gewichtes (Experiment 2), so wird mit jeder sich lösenden Vernetzung die Belastung der restlichen Netzpunkte größer. Phänomenologisch wird dies durch die Verlängerung der Probe während der Retardation deutlich. Bei hoher Belastung werden sich so nach und nach alle physikalischen Netzpunkte lösen, bis schließlich die Kontraktionskraft nur noch von solchen Ketten aufgebracht wird, deren Enden chemisch gebunden sind. Dieser Zustand entspricht dann dem Gleichgewicht des Kautschukbereiches.

Im Experiment 1 wird die Probe auf eine feste Länge gedehnt. Alle physikalischen Vernetzungen, die bei dem vorgegebenen Dehnungsgrad noch stabil sind, bleiben erhalten.

Sich lösende Vernetzungen, deren Lebensdauer geringer als die Meßzeit ist, tragen nur zur Spannungsrelaxation bei und belasten die restlichen Netzpunkte nicht zusätzlich. Der Spannungszustand der Einzelkette ist im Gegensatz zum Experiment 2 stabil.

Die Vernetzungsdichte einer gedehnten Probe im Gleichgewichtszustand sollte daher bei Durchführung von Experiment 1 größer sein als bei Experiment 2.

Im Versuch mit Experiment 1 auf Weg 2 erweisen sich die physikalischen Vernetzungen über weite Temperaturbereiche stabil und täuschen durch die Erfüllung des Gesetzes $E(T)=C \cdot T$ eine wesentlich höhere Dichte des unlösbaren Netzwerkes vor. Erst die Durchführung von Experiment 2 mit der gleichen Probe mit genügend hoher Belastung liefert die wahre Dichte des unlösbaren Netzwerkes.

Ein Meßbeispiel nach Experiment 1 zeigt Abbildung 17.

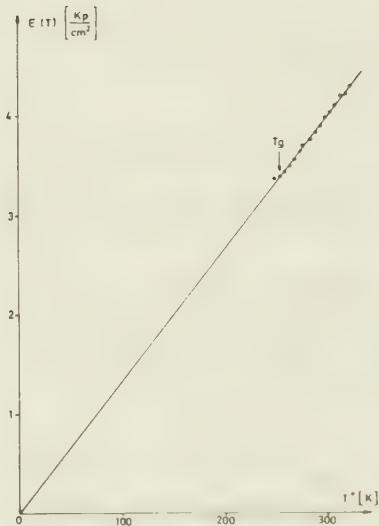


Abb. 17

Elastizitätsmodul einer auf vorgegebene Länge gedehnten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Experiment 1 auf Weg 2). Dehnungsgrad $\gamma = 1,4$. Die Meßwerte liegen auf einer Geraden durch den absoluten Temperaturnullpunkt.

Der Probe wurde ein fester Dehnungsgrad vorgegeben, bei 50°C die Konstanz der Kontraktionskraft abgewartet und unter langsamer Abkühlung ($18 \frac{\text{grad}}{\text{h}}$) die temperaturabhängige Kontraktionskraft $K(T)$ gemessen. Der zugehörige Modul ergibt sich unter Berücksichtigung der thermischen Ausdeh-

nung der ungedehnten Probe aus der Gleichung:

$$E(T) = \frac{[\chi(T_0)+1] \cdot K(T)}{q(0,T_0) \cdot \chi(T_0) + q(0,T_0) \cdot \beta(0,T)[T-T_0][2\chi(T_0)-1]} \quad (3-16)$$

$\chi(T_0)$ Dehnungsgrad bei Temperatur $T = T_0$

$q(0,T_0)$ Querschnitt der ungedehnten Probe ($\chi=0$) bei Temperatur $T = T_0$

$\beta(0,T)$ linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der ungedehnten Probe (bei den vorliegenden Proben ist $\beta(0,T)=2 \cdot 10^{-4}$ = konstant)

Die Probe besitzt bei diesem Experiment einen über den ganzen Temperaturbereich konstanten Vernetzungsgrad und läßt keine Unterscheidung zwischen chemischen und physikalischen Netzpunkten zu.

Mit der gleichen Probe wurden weitere Messungen entsprechend Experiment 2 durchgeführt. Hier wurde die Probe bei 70°C mit konstantem Gewicht belastet und abgewartet, bis keine Längenänderung mehr zu beobachten war. Dann wurde langsam in Stufen abgekühlt und Probenlänge und Temperatur registriert. +

+

Die Wartezeiten bei 70°C bis zur Einstellung einer konstanten Länge betragen etwa 2 Stunden. Weitere Längenänderungen konnten bei einer Meßgenauigkeit von $4 \cdot 10^{-3}$ cm auch über Wartezeiten von 24 Stunden nicht beobachtet werden. Abgekühlt wurde sowohl kontinuierlich (mit 4 grad/h) als auch in Temperatursprüngen (im Mittel mit 9 grad/h), wobei jedesmal die konstante Länge abgewartet wurde. Um sicherzustellen, daß die Probe eine Gleichgewichtslänge erreicht hatte, wurde ihre Länge $l(T)$ nach Abkühlung beim Aufheizen noch einmal in gleicher Weise registriert. Bei sehr kleinen Belastungen (70 g) ergaben sich hystereseeähnliche $l(T)$ -Verläufe. Bei höheren Belastungen (150g bis 220g) waren die Meßwerte nahezu gleich. Ein Testversuch mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 4 grad/h ergab für Abkühlen und Aufheizen gleiche $l(T)$ -Werte.



Abb. 18

Elastizitätsmodul einer durch konstante Belastungen gedehnten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Experiment 2 auf Weg 2). Die ausgezogenen Linien sind Geraden durch den absoluten Temperaturnullpunkt

Abbildung 18 zeigt Meßreihen mit unterschiedlichen Belastungen. Die ausgezogenen Linien sind Geraden durch den absoluten Nullpunkt, an die sich die Meßpunkte für hohe Temperaturen mit zunehmender Belastung immer besser anschmiegen. Bei 220p ergeben sich etwa die gleichen Modulwerte wie in Abbildung 17, obwohl die Belastung dort mit 236p (bei $-10^{\circ}C$) bis 290p (bei $50^{\circ}C$) wesentlich höher lag.

Man sieht, daß die Vernetzungsdichte mit der Belastung und dem entsprechenden Dehnungsgrad stark variiert und auch nicht, wie in Abbildung 17, über den ganzen Temperaturbereich konstant ist.

Der Modul setzt sich also auch bei zeitunabhängigen Messun-

gen aus zwei Anteilen

$$E(T) = C \cdot T + \Delta E(\alpha, T) \quad (3-17)$$

zusammen, wobei der Anteil $C \cdot T$ den unlöslichen chemischen Vernetzungen entspricht, während der Anteil $\Delta E(\alpha, T)$ durch die prinzipiell löslichen physikalischen Vernetzungen verursacht wird.

Trägt man die aus den Messungen der Abbildung 18 gewonnenen Moduln mit T als Parameter gegen $\frac{1}{\alpha}$ auf (Abb. 19), so findet man für Dehnungsgrade $\alpha > 1,25$ lineares Verhalten mit $\frac{1}{\alpha}$. Lediglich für sehr kleine Dehnungsgrade liegen die Moduln höher.



Abb. 19

Elastizitätsmodul nach Experiment 2 auf Weg 2 für verschiedene Temperaturen aufgetragen gegen $\frac{1}{\alpha}$.

Bei Extrapolation auf Dehnungsgrad $\infty (\frac{1}{\alpha} \rightarrow 0)$ sollte nun mit den lösbaeren physikalischen Vernetzungen auch jeder α -abhängige Anteil des Moduls verschwinden, und der extrapolierte Modul sollte derjenige sein, der allein durch die chemische Vernetzung verursacht wird.

Mit realen Proben können solche Werte nicht erreicht werden; das bedeutet andererseits, daß im Übergangsbereich stets physikalische Vernetzungen existieren. Ein Gleichgewicht wie im Kautschukbereich kann nicht erreicht werden; lediglich in gewissen Temperaturbereichen, in denen neben chemischen auch physikalische Vernetzungen stabil sind, kann man ein Pseudogleichgewicht erhalten, wie die Beispiele der Meßwerte von Abbildungen 17 und 18 zeigen. In der Tabelle I sind die Werte von $C^* = \frac{E(T)}{T}$ als Maß für die jeweilige Vernetzungsdichte (vergl. Anmerkung Seite 31) für konstante Dehnungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt.

Experiment 2				Exp. 1	
T °C	$\alpha=1,25$	$\alpha=2,0$	$\alpha=2,4^+$	$\lim_{\alpha \rightarrow \infty}$	$\alpha=2,4$
70	$C^*=0,0150$	$C^*=0,0130$	$C^*=0,0120$	$C_\infty=0,0097$	$C^*= \text{---}$
50	0,0153	0,0132	0,0121	0,0097	0,0132
30	0,0156	0,0135	0,0123	0,0098	0,0132
10	0,0161	0,0138	0,0125	0,0100	0,0132
-10	0,0168	0,0142	0,0127	0,0099	0,0132

Tabelle I

Man erkennt, daß für Experiment 2 konstante Vernetzungsdichte im ganzen Temperaturbereich erst für die extrapolierte

⁺ Berechnet nach Gleichung (3-19)

lierten Werte erreicht wird, während für Experiment 1 ein Pseudogleichgewicht besteht. Wie erwartet, liegt die Vernetzungsdichte im letzteren Fall bei gleichem Dehnungsgrad höher als für Experiment 2. Der konstante Wert $C_{\infty} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} C^*$ erlaubt die Berechnung des durch das chemische Netzwerk aufbrachten Modulanteils und damit die Auftrennung in chemisches und physikalisches Netzwerk für jede Temperatur. Nach Gleichung (3-17) folgt

$$\Delta E(\alpha, T) = E(T) - C_{\infty} \cdot T \quad (3-18)$$

In Abbildung 20 sind die nach dieser Formel berechneten $\Delta E(\alpha, T)$ -Werte gegen $\frac{1}{\alpha}$ aufgetragen.

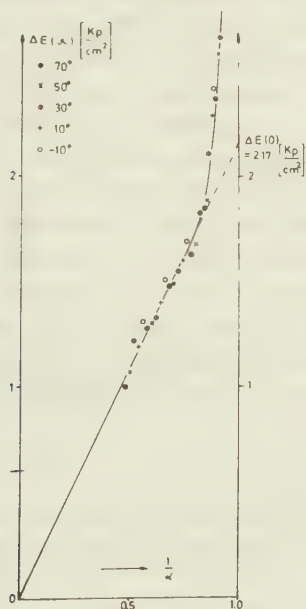


Abb. 20

$\Delta E(\alpha, T)$ berechnet nach Gleichung (3-18) aus den Meßwerten von Abb. 19 aufgetragen gegen $\frac{1}{\alpha}$.

ΔE erweist sich im Temperaturbereich von knapp 100° oberhalb der Glastemperatur als weitgehend temperaturunabhängig. Aus dem experimentellen Befund ergibt sich für nicht zu kleine Dehnungsgrade der empirische Ansatz

$$\Delta E(\alpha) = \Delta E(1) \frac{1}{\alpha} \quad (3-19)$$

der einen Vergleich von Moduln für verschiedene Dehnungsgrade erlaubt.

3.23 Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten

Neben der im vorangehenden Abschnitt behandelten Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Dehnungsgrad ergeben sich weitere Probleme, wenn man den Anschluß der Modulwerte im Übergangsbereich an die Werte im Glaszustand, die um Größenordnungen höher liegen, sucht. Das bisher angewendete Verfahren, den Modul aus der Gleichgewichtslänge einer belasteten Probe (Experiment 2) oder aus der Gleichgewichtskraft einer auf feste Länge gedehnten Probe (Experiment 1) zu bestimmen, ergibt den erwarteten Anstieg zu tieferen Temperaturen nicht. Man muß daher eine Meßgröße suchen, die auch für gedehnte Proben im gesamten Übergangsbereich und bis in den Glaszustand hinein eindeutig definiert ist. Eine solche Größe ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\beta(K,T) = \frac{1}{l(K,T)} \cdot \frac{\partial l(K,T)}{\partial T} \quad (3-20)$$

der sich durch graphische Differentiation für jede Temperatur aus einer $l(K,T)$ -Kurve einer mit konstanter Last gedehnten Probe gewinnen läßt.

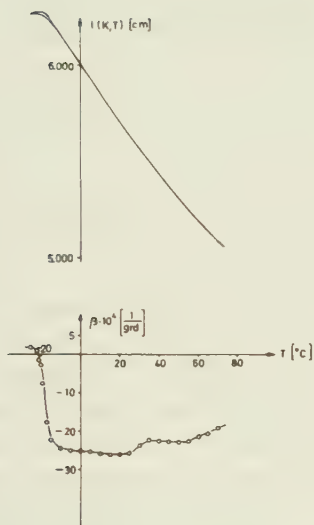


Abb. 21

Oberer Teil: Länge einer mit konstantem Gewicht (200p) belasteten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Experiment 2 auf Weg 2)

Unterer Teil: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, gewonnen durch graphische Differentiation der oberen Kurve

Im Kautschukbereich gelingt die Berechnung des linearen Ausdehnungskoeffizienten: Bei Gültigkeit der Beziehung $E(T) = C \cdot T$ läßt sich die lineare Zugdehnungsbeziehung (3-4) umformen in

$$\frac{K}{C} = \left(\frac{1}{l(0, T)} - \frac{1}{l(K, T)} \right) v(T) \cdot T \quad (3-21)$$

Differentiation nach T liefert nach kurzer Umrechnung den Ausdehnungskoeffizienten einer mit konstantem Gewicht K belasteten kautschukelastischen Probe:

$$\beta(K, T) = - \frac{\gamma(T)}{T} + \beta(0, T)(1 - 2 \cdot \gamma(T)) \quad (3-22)$$

$\beta(0, T)$, der Ausdehnungskoeffizient der ungedehnten Probe,

muß dazu einmal gemessen werden. Für die verwendete Substanz ist

$$\beta(0,T) = 2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1}{\text{grad}} \right] = \text{konstant.}$$

Kennt man γ nur für eine feste Temperatur T_0 , so läßt sich $\gamma(T)$ unter der zusätzlichen Voraussetzung $\beta(0,T) = \text{konstant}$ berechnen:

$$\gamma(T) = \frac{\gamma(T_0) \cdot T_0}{[T - T_0] \cdot [\gamma(T_0) + 2\beta(0,T) \cdot T \cdot \gamma(T_0) + 1] + T} \quad (3-23)$$

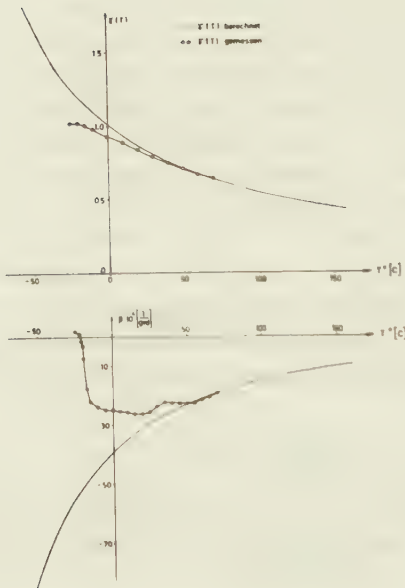


Abb. 22

Dehnungsgrad γ und linearer Ausdehnungskoeffizient β einer konstant mit 200p belasteten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Experiment 2 auf Weg 2). Die ausgezogenen Kurven sind mit dem Meßwert $\gamma(T_0) = 0,64$ bei $T_0 = 338^\circ\text{K}$ (65°C) nach Gleichung (3-23) und Gleichung (3-22) berechnet

Die Meßwerte der Abbildung 22 zeigen Abweichungen vom berechneten Verlauf. Die für den Kautschukbereich zutreffen-

de Annahme $E(T) = C \cdot T$ ist im Übergangsbereich nicht erfüllt. Man beobachtet aber auch, daß ein merklicher Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten $\gamma(T)$ -Werten nur bis etwa 30° oberhalb T_g beobachtet werden kann, während der Ausdehnungskoeffizient $\beta(K, T)$ schon 50° bis 60° oberhalb T_g von den aus dem Kautschukbereich durch Rechnung extrapolierten Werten abweicht. Die Richtung der Abweichung ist bei beiden Meßreihen so, wie sie mit zunehmender Vernetzung, verursacht durch sinkende Temperaturen, zu erwarten ist. Gleichung (3-22) schreibt nun vor, daß $\beta(K, T)$ im wesentlichen proportional zu $\gamma(T)/T$ sein sollte. Man erkennt aber aus den Diagrammen der Abb. 22 sofort, daß die Meßwerte von $\beta(K, T)$ auch dann nicht von Gleichung (3-22) wiedergegeben werden, wenn man die Meßwerte $\gamma(T)$ einsetzt. Die Abweichungen der Meßwerte $\gamma(T)$ und $\beta(K, T)$ vom kautschukelastischen Verhalten können nicht gleichzeitig mit einer einheitlichen Zunahme der Vernetzungsdichte $N(T)$ mit sinkender Temperatur erklärt werden. Vielmehr muß zur Beschreibung der $\beta(K, T)$ -Meßwerte eine stärkere Zunahme von $N(T)$ gefordert werden als zur Beschreibung der $\gamma(T)$ -Meßwerte.

Man muß hier offensichtlich eine Unterscheidung treffen zwischen wirksamen Netzpunkten A und unwirksamen Netzpunkten B, d.h. solchen, die nicht zur Kontraktionskraft beitragen: Der Dehnungsgrad $\gamma(T)$ einer mit konstanter Kraft K gedehnten Probe sei durch eine Netzpunktdichte A im Kautschukbereich festgelegt. Bei Abkühlung möge sich eine Zahl Netzpunkte B schließen. Die Probe ist jetzt dichter vernetzt, als es dem Dehnungsgrad $\gamma(T)$ entspricht. Die zusätzlichen Netzpunkte B können aber die Probe nicht kontrahieren, sondern nur bei weiterer Abkühlung eine zusätzliche Verlängerung der Probe behindern. Entsprechend nimmt der Ausdehnungskoeffizient, der gerade diese zusätzliche Verlängerung mit abnehmender Temperatur beschreibt, in seinem Betrag ab, während der Dehnungsgrad nur unwe-

sentlich geändert wird. Damit ist der Elastizitätsmodul nicht mehr eindeutig bestimmbar. Die Berechnung von E nach Gleichung (3-4) aus Belastung und Dehnungsgrad ergibt auf Weg 2 kleinere Modulwerte als auf Weg 1. Wir legen nun entsprechend Gleichung (2-6) die jeweils bestehende Vernetzungsdichte einer kautschukartigen Probe als Ursache des Moduls fest. Der Modul der Substanz, der jetzt durch $N(T)=A(T)+B(T)$ bestimmt ist, muß also entweder durch Experimente bei isothermer Dehnung (Weg 1) oder, wenn Weg 2, wie bei den Messungen der Abb. 22, eingeschlagen wird, durch den linearen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt werden. Letzteres Meßverfahren wird durch Abb. 23 erläutert.

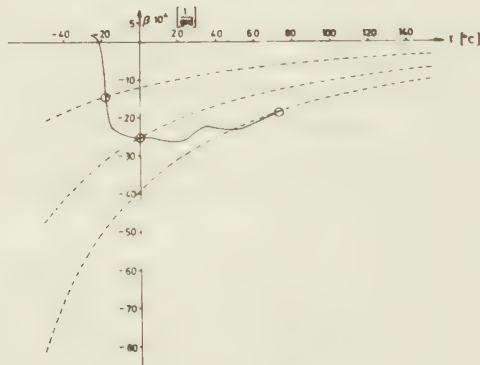


Abb. 23 Linearer Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur wie in Abb. 22. Die gestrichelten Kurven sind Linien konstanter Vernetzungsdichte berechnet nach Gleichung (3-22) für ideal kautschukelastisches Verhalten

Die gestrichelten Kurven von Abb. 23 sind berechnet und stellen Linien konstanter Vernetzungsdichte dar. Durch jeden Punkt der gemessenen $\beta(K,T)$ -Kurve läßt sich eine solche Linie konstanter Vernetzung mit dem zugehörigen Modul berechnen. Nimmt man nun an, daß die Probe zwar ihre stabile Vernetzung mit der Temperatur ändert, sich bei fester Temperatur aber trotzdem noch kautschukelastisch⁺ verhält, so kennzeichnet $\beta(K,T^*)$ an der Stelle T^* das gleiche C , wie es dem gestrichelten Verlauf entspricht. Man erhält die Formel für $E(T)$, wenn man aus Gleichung (3-22) über den Meßwert $\beta(K,T)$ das der wahren Vernetzungsdichte entsprechende $\chi(T)$ berechnet und in Gleichung

$\frac{K}{q(0,T)} = E \frac{\chi(T)}{\chi(T)+1}$ (3-4) einsetzt:

$$E(T) = \frac{K[1+3T \cdot \beta(0,T) - T \cdot \beta(K,T)]}{T \cdot q(0,T) \cdot [\beta(0,T) - \beta(K,T)]} \quad (3-24)$$

Die ausgezogene Kurve der Abb. 24 ist nach Gleichung (3-24) mit den Meßwerten $\beta(K,T)$ von Abb. 22 berechnet, während die aus Gleichung (3-4) mit den Meßwerten $\chi(T)$ erhaltene Modulfunktion gestrichelt gezeichnet ist. Die eingezeichneten Meßpunkte wurden nach Experiment 1 auf Weg 1 bestimmt; sie zeigen gute Übereinstimmung mit dem Modulverlauf nach Gleichung (3-24).

Die Anwendbarkeit von Gleichung (3-24) ist dadurch begrenzt, daß mit Annäherung an die Glastemperatur die Voraussetzungen der Entropieelastizität immer schlechter erfüllt sind.¹⁷⁾ Einmal wird mit zunehmender Vernetzungsdichte die mittlere Kettenlänge für eine statistische Berechnung der End-zu-End-Abstände zu klein; zum anderen tritt, wie später noch gezeigt wird, in zunehmendem Maße Energieelastizität auf. Entsprechend liefert die Formel

⁺ Das Kriterium der Kautschukelastizität bzw. Entropieelastizität bei fester Temperatur kann neben der Bedingung hoher elastischer Deformierbarkeit nur kalorimetrisch gegeben werden. Dies wird in Abschnitt 3.25 behandelt

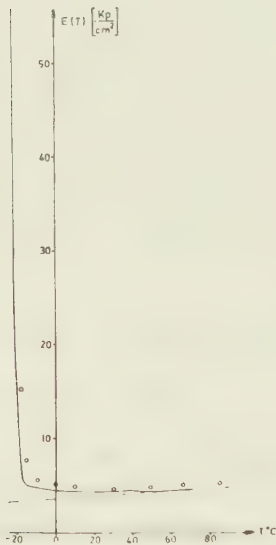


Abb. 24

Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur

Ausgezogene Kurve: Berechnet nach Gl.(3-24) mit Meßwerten $\beta(K,T)$

Gestrichelte Kurve: Berechnet nach Gl.(3-4) mit Meßwerten $\gamma(T)$

Meßpunkte: Meßwerte nach Experiment 1 auf Weg 1

an der Glastemperatur, wo der Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Belastung wird und daher $\beta(K,T)$ gegen $\beta(0,T)$ geht, unendlich große Werte für E . Andererseits aber kann man noch so lange von kautschukartigem Verhalten sprechen, wie sich eine Substanz elastisch um etwa 100% verformen läßt⁺, was bei den hier untersuchten Substanzen bis etwa 20° oberhalb der Glastemperatur zutrifft.

Der Übergangsbereich in unmittelbarer Nähe der Glastemperatur dürfte dadurch gekennzeichnet sein, daß in der

⁺ Gläser sind im allgemeinen energieelastisch und lassen nur eine elastische Deformation von wenigen Prozent zu, wobei die Moduln um Größenordnungen über denen des Kautschuks liegen

Probe neben kautschukelastischen Bereichen bereits glasartig erstarrte Bereiche vorhanden sind. Die für alle diese Bereiche gleiche Zugspannung wird die glasartig erstarrten Bereiche wenig, die kautschukelastischen Bereiche stärker deformieren. Die Nachgiebigkeit der Probe sollte sich also aus den Nachgiebigkeiten der einzelnen Bereiche im wesentlichen additiv zusammensetzen. Ist E_g der Modul des Glases, E_K der nach Gleichung (3-24) berechnete Modul der kautschukartigen Bereiche, so folgt durch Addition der Nachgiebigkeiten

$$\frac{1}{E(T)} = X \frac{1}{E_g} + (1-X) \frac{1}{E_K},$$

wobei X der Volumenanteil der glasig erstarrten Bereiche ist, sofort der Modul der Probe in der Umgebung der Glas-temperatur:

$$E(T) = \frac{E_g \cdot E_K}{X E_K + (1-X) E_g} \quad (3-25)$$

3.24 Einfluß von Temperatur und Dehnungsgrad bei zeitabhängiger Modulmessung

Die bei den kalorimetrischen Messungen durchgeführte Deformationsart entspricht Experiment 1 auf Weg 1, d.h. die Proben wurden isotherm auf eine vorgegebene Länge gedehnt und die dazu nötige Kraft gemessen. In diesem Abschnitt soll zunächst das mechanische Verhalten der Proben bei dieser Deformationsarbeit untersucht werden. Nach beendeter Deformation klingt der Einfluß der Dehngeschwindigkeit rasch ab und verschwindet beim vorliegenden Beispiel (Abb.25) nach etwa 10 Minuten.

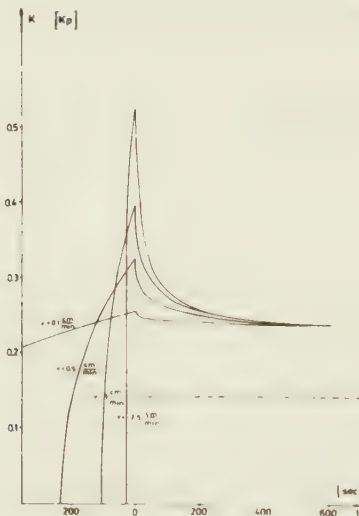


Abb. 25

Kontraktionskraft bei Dehnung und Relaxation in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene konstante Zuggeschwindigkeiten ($\alpha=1.5, T=-10^{\circ}\text{C}$). Als gemeinsamer Zeitnullpunkt wurde für alle Kurven der Beginn der Relaxation gewählt

Abb. 25 zeigt Zugdehnungskurven bei -10°C , also nahe der Glastemperatur; bei höheren Temperaturen erfolgt der Einlauf auf einen gemeinsamen Spannungswert schneller. Wie schon in Abschnitt 2.5 ausgeführt wurde, fordert die kalorimetrische Meßtechnik relativ kurze Meßzeiten. In der gewählten Wartezeit von 15 Minuten zwischen Dehnung und Entlastung, in welcher der Einfluß der Dehngeschwindigkeit völlig abklingt, wird noch keine Gleichgewichtskraft durch Relaxation erreicht, wie es nach den Überlegungen von Abschnitt 3.21 auch zu erwarten ist.

Die gestrichelte Gerade in Abb. 25 gibt den Gleichgewichtswert für diesen Dehnungsgrad an, der sich nach unendlich langer Wartezeit einstellen sollte. Der am Ende der Wartezeit nach Gleichung (3-4) berechnete Modul setzt sich, wie in Abschnitt 3.22 gezeigt worden ist, aus zwei Anteilen zusammen: $E = C \cdot T + \Delta E(\alpha, T)$. Dabei wird $C \cdot T$ durch unlösbare Vernetzungen verursacht, während $\Delta E(\alpha, T)$ auf prinzipiell lösbaren physikalischen Vernetzungen beruht, die aber während der Wartezeit noch stabil sind. Nach Abb. 25 hängt nun aber ΔE außer von α und T auch noch in geringem Maße von der Wartezeit ab, was durch Stichversuche bestätigt werden konnte. Für die Abhängigkeit des Moduls von α und T findet man wieder die gleiche Beziehung wie bei den zeitunabhängigen Messungen, so daß gilt:

$$E(\alpha, T, t) = C \cdot T + \Delta E(1, T, t) \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (3-26)$$

Abb. 26 zeigt ΔE -Werte, die bei verschiedenen Temperaturen und Dehnungsgraden, aber nach immer der gleichen Wartezeit von 15 Minuten, gemessen wurden. Im Gegensatz zu den zeitunabhängigen Moduln, bei denen $\Delta E(\alpha)$ über den ganzen Temperaturbereich konstant war (Abschnitt 3.22; Abb. 20), erweist sich ΔE bei zeitabhängig - nach fester Wartezeit - gemessenen Moduln in einem begrenzten Bereich stark temperaturabhängig.

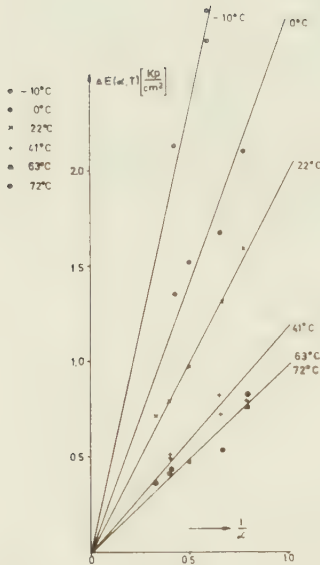


Abb. 26

$\Delta E(\alpha, T)$ gemessen nach einer Wartezeit von 15 Minuten bei verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen $1/\alpha$

Aus allen zeitabhängigen Modulmessungen ergab sich durch Extrapolation auf $\frac{1}{\alpha} \rightarrow 0$ der gleiche Wert $C = 0,0130 \left[\frac{\text{Kp}}{\text{cm grd}} \right]$. Dieser Wert ist größer als der aus den zeitabhängigen Messungen ermittelte Wert $C_{\infty} = 0,0098 \left[\frac{\text{Kp}}{\text{cm grd}} \right]$ (Tabelle I, Seite 42). Man muß daraus auf eine gewisse Zeitabhängigkeit von C schließen. Da aber alle Messungen - wie noch im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird - bei Wartezeiten zwischen 0 und 15 Minuten auf den gleichen C -Wert führen, muß man annehmen, daß C nur wenig von der Zeit abhängt und für die hier betrachteten zeitabhängigen Messungen als konstant betrachtet werden kann. Wir führen die Differenz zwischen C und C_{∞} auf physikalische Vernetzungen zurück, die durch das chemische Netzwerk so gestützt werden, daß sie sich selbst bei starker Dehnung der Probe erst nach sehr großen Wartezeiten lösen.

25 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit

Die in den vorangehenden Abschnitten gefundene Abhängigkeit des Moduls $\Delta E(\alpha, T)$ vom Dehnungsgrad sollte sich auch während der Dehnung mit konstanter Geschwindigkeit auswirken. Man kann in der Tat beobachten, daß bei allen Dehnungskurven (Abb. 10, 11, 12, 13) die Meßwerte zwischen $\alpha=1$ und $\alpha=1,6$ etwas über der mit konstantem Modul berechneten theoretischen Geraden liegen. Trägt man beispielsweise entsprechend Abb. 11 den mit $E(\alpha) = \frac{K}{q} \cdot \frac{1}{\alpha-1}$ (3-4) zu berechnenden Modul gegen α auf, so erhält man Werte, wie sie Abb. 27 zeigt.

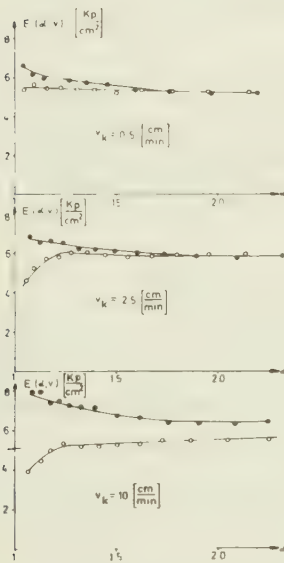


Abb. 27

Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad α für verschiedene Zuggeschwindigkeiten, berechnet aus den Kraftdehnungsdiagrammen von Abb. 11.

- — ● Modul während der Dehnung
- — ○ Modul während der Entlastung

Die Moduln der Dehnungskurven liegen für kleine Dehnungsgrade relativ hoch und laufen mit zunehmender Dehnung auf einen konstanten Wert ein, während die Moduln der Entlastungskurven praktisch konstant sind und erst bei Werten $\alpha < 1,2$ abfallen. Letzteres hängt mit der vorgegebenen Entlastungsgeschwindigkeit zusammen: Eine frei schrumpfende Probe verkürzt sich erst schnell, dann immer langsamer. Bei vorgegebener konstanter Entlastungsgeschwindigkeit wird stets ein Punkt erreicht, von dem ab die Probe schneller entlastet wird, als sie selbst schrumpfen kann. Für hinreichend niedrige Geschwindigkeiten ($v_K \leq 0,5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$) ist der Modul über den ganzen Dehnungsbereich konstant. Die Entlastungskurven der Zugdehnungsdiagramme sind entsprechend völlig linear und werden daher von dem in Abschnitt 3.11 abgeleiteten Dehnungsgesetz(3-4) mit konstantem E genau wiedergegeben.

Bei den Kraft-Dehnungskurven (Abb.10, 11, 12, 13) bleiben die Abweichungen gering, weil das Produkt $E \cdot \gamma$ für kleine Dehnungsgrade, wo die Moduln die stärkste Abweichung zeigen, klein ist und so den absoluten Fehler niedrig hält.

Die Aufteilung des Moduls erfolgt ähnlich wie in den vorangehenden Abschnitten mit

$$E = C \cdot T + \Delta E(\alpha, v) \quad (3-27)$$

wobei ΔE jetzt von Dehnungsgrad und Zuggeschwindigkeit v^+ abhängt.

⁺ Die Zuggeschwindigkeit v ergibt sich aus der Geschwindigkeit v_K der Probeklammern gegeneinander, bezogen auf die Anfangslänge l_0 der Probe: $v = \frac{v_K}{l_0}$

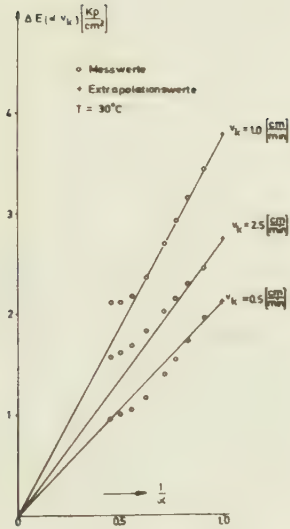


Abb. 28

$\Delta E(\alpha, v_K)$ gemessen während der Dehnung mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten, aufgetragen gegen $1/\alpha$

Man erkennt aus Abb. 28, daß für konstante Temperatur die Abhängigkeit des Moduls vom Dehnungsgrad auch während der Dehnung mit konstanter Geschwindigkeit weitgehend dem $\frac{1}{\alpha}$ -Gesetz folgt:

$$\Delta E(\alpha, v) = \Delta E(1, v) \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (3-28)$$

Abweichungen treten erst für Dehnungsgrade $\alpha > 2$ auf. Für die einzelne Dehnung mit Geschwindigkeit v ist $\Delta E(1, v)$ eine Konstante, die den Modul für jeden Dehnungsgrad zu berechnen erlaubt. Der Messung ist $\Delta E(1, v)$ nicht direkt zugänglich. Man bestimmt $\Delta E(\alpha^*, v)$ an der Stelle α^* und erhält $\Delta E(1, v) = \alpha^* \cdot \Delta E(\alpha^*, v)$ bzw. die Moduln anderer

Dehnungsgrade aus

$$\Delta E(\alpha, v) = \left[\alpha^* \cdot \Delta E(\alpha^*, v) \right] \frac{1}{\alpha} \quad (3-29)$$

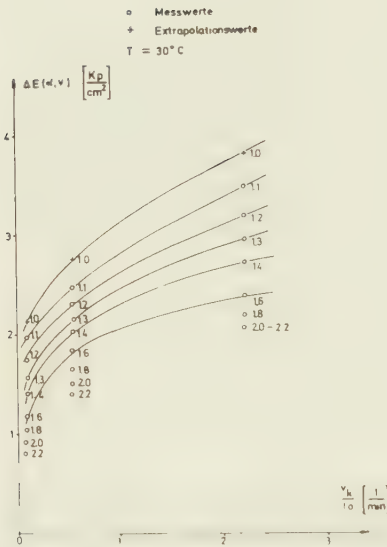


Abb. 29

$\Delta E(\alpha, v)$ gemessen während der Dehnung in Abhängigkeit von der Zuggeschwindigkeit v . Die ausgezogenen Kurven geben die Geschwindigkeitsabhängigkeit von $\Delta E(\alpha, v)$ für Parameter α an. Die Werte für $\alpha = 1$ sind nach Gl.(3-28) berechnet

Abb. 29 zeigt die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Moduln des physikalischen Netzwerkes, wobei die Kurven konstanter Dehnungsgrade über Gleichung (3-29) ineinander umrechenbar sind.

Die Beziehung $E = C \cdot T + \Delta E(1, v) \frac{1}{\alpha}$ gilt auch für andere Temperaturen und auch für unvernetzte Polymere (hier ist $C=0$),

wie Abb. 30 zeigt.

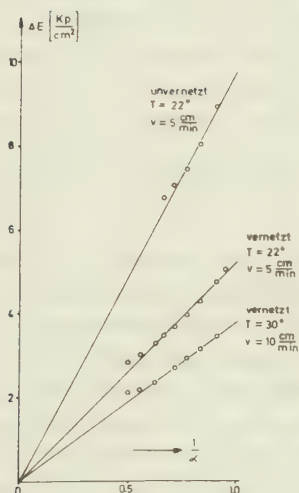


Abb. 30

ΔE gemessen während der Dehnung unter verschiedenen Versuchsbedingungen, aufgetragen gegen $1/\alpha$

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß eine genaue Beschreibung von Zugdehnungskurven für Dehnung und Entlastung getrennt erfolgen muß. Unter Berücksichtigung aller Parameter gilt $\Delta E(\alpha, T, v) = \Delta E(1, T, v) \frac{1}{\alpha}$ und damit für den Gesamtmodul:

$$E(\alpha, T, v) = C \cdot T + \Delta E(1, T, v) \frac{1}{\alpha} \quad (3-30)$$

Die Konstante C beschreibt die unlösbaren bzw. langlebigen Vernetzungen der Probe (vergl. Abschn. 3.24). Sie charakterisiert eine Substanzeigenschaft, die aus einer ein-

zigen Gleichgewichtsmessung für alle weiteren Versuche ermittelt werden kann. Die Eigenschaften des physikalischen Netzwerkes, die durch $\Delta E(\alpha, T, v)$ gekennzeichnet werden, hängen dagegen stark von den Versuchsparametern ab. Eine Beschreibung der Meßwerte gelingt nur, wenn man die Parameter T und v konstant hält, wobei die Konstante $\Delta E(1, T, v)$ für die speziellen Versuchsbedingungen experimentell ermittelt werden muß. Gleichung (3-30) erlaubt eine Korrektur der Kraftdehnungsbeziehung $\frac{K}{q} = E(\alpha - 1)$, mit der bisher die Meßwerte der Abbildungen 10 bis 13 beschrieben wurden:

$$\frac{K}{q} = \left[C \cdot T + \Delta E(1, T, v) \cdot \frac{1}{\alpha} \right] (\alpha - 1)^+ \quad (3-31)$$

In den Abbildungen 10 bis 13 sind die nach Gl.(3-31) berechneten Kurven gestrichelt eingezeichnet, soweit die Meßwerte stärker vom linearen Verlauf abweichen. In den meisten Fällen sind diese Korrekturen geringfügig. Nur unter Extrembedingungen, wie Nähe der Glastemperatur, hohe Deformationsgeschwindigkeiten und bei unvernnetzten Proben gewinnt Gl.(3-31) an Gewicht. Bei unvernnetzten Proben verschwindet das erste Glied der Gl.(3-31) wegen $C=0$.

⁺ Die korrigierte Formel entspricht der Mooney'schen Gleichung (3-15 Seite 23)

$$\frac{K}{q} = 2 \left(C_1 + \frac{1}{\alpha} C_2 \right) \cdot \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right)$$

(Für kleine Dehnungsgrade gilt die Beziehung: $3 \cdot (\alpha - 1) = \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right)$) und erlaubt eine Interpretation der Mooney'schen Konstanten C_1 und C_2 . Durch Koeffizientenvergleich wird C_1 dem Modul des chemischen Netzwerkes zugeordnet, während C_2 dem Modul des zu Beginn der Deformation wirkenden physikalischen Netzwerkes zugeschrieben werden muß.

3.26 Modellvorstellungen zum Deformationsmechanismus mit physikalischer Vernetzung

Es wurden bisher zwei Gruppen von Vernetzungen betrachtet:

- 1.) Unlösbare Vernetzungen, bestehend aus chemischen Vernetzungen und solchen, die durch gegenseitige Durchdringung von geschlossenen Schlaufen erzeugt werden.⁺
- 2.) Lösbare Vernetzungen, welche das physikalische Netzwerk bilden.

Die erste der beiden Gruppen verursacht den langzeitlichen Probenzusammenhalt oberhalb der Glastemperatur und das kautschukelastische Temperaturverhalten. Die zweite Gruppe beeinflusst alle Deformationsvorgänge, die in endlichen Zeiten durchgeführt werden. Bei unvernetzten Polymeren beherrscht sie das Deformationsverhalten vollkommen.

Der experimentelle Nachweis der Kautschukelastizität als Entropieelastizität wird in der Literatur bisher nur durch das Temperaturverhalten der Kautschuke geführt. Man geht dabei von einer über größere Temperaturbereiche konstanten Vernetzungsdichte aus. Ein physikalisches Netzwerk, dessen Stabilität sich mit der Temperatur ändert, macht derartige Nachweise unmöglich. Nun ist Entropieelastizität neben der allgemeinen Reversibilität elastischer Vorgänge durch die Konstanz der Inneren Energie bei Deformation definiert. Aus dem Ersten Hauptsatz folgt damit zwangsläufig mit $\Delta U = 0$

$$\Delta A + \Delta Q = 0 \quad (3-32)$$

+ Für kurzzeitige Deformationsvorgänge müssen in Gruppe 1 noch langlebige physikalische Vernetzungen (siehe Abschnitt 3.24) hinzugerechnet werden

Für den rein elastischen Fall bei isothermer und isochorer Versuchsführung wird die Deformationsarbeit

$$\Delta A = \Delta F_{v,T} = -T \cdot \Delta S_{v,T} \quad (3-33)$$

Die entropieelastische Speicherung der Deformationsarbeit ΔA in der gedehnten Probe wird von einer exothermen Wärmetönung $\Delta Q = T \cdot \Delta S$, d.h. der Abgabe einer Wärmemenge vom Betrage der Deformationsarbeit, begleitet. Bei Entlastung gibt die Probe die Arbeit ΔA nach außen ab und nimmt wieder den Wärmebetrag ΔQ auf. Die bei Versuchsführung mit endlicher Dehnungsgeschwindigkeit auftretenden irreversiblen Umsetzungen von Arbeit in Wärme überlagern sich den reversiblen Effekten.⁺ Die Wärmetönung solcher Effekte ist immer exotherm und hat bei Dehnung das gleiche Vorzeichen wie die reversible Wärmetönung durch Entropieabnahme. Auch bei Überlagerung irreversibler Energieumsetzungen ist also eine elastische Deformation dann entropieelastisch, wenn bei Dehnung exotherme Wärmen auftreten und die Beträge von Arbeit und Wärme gleich sind. Der Nachweis der Entropieelastizität kann daher kalorimetrisch auch bei konstanter Temperatur geführt werden und erlaubt die Untersuchung der Kautschukelastizität unter Einbeziehung physikalischer Netzwerke mit variabler Vernetzungsdichte. Physikalische Vernetzungen können von sehr unterschiedlicher Art sein^{4) 18) 19)}. Es kann sich dabei sowohl um Verschlaufungen von Ketten handeln, die abgleiten können, als auch um Nebenvalenzbindungen wie Dipolkräfte und Kristallkeimbildung sowie Kombination dieser Bindungsmöglichkeiten. Wir können uns daher nicht auf einen Einzelmechanismus festlegen, sondern charakte-

⁺ Irreversible Energieumsetzungen können nur dann zugelassen werden, wenn es sich um Dissipation von mechanischer Arbeit in Wärme handelt, welche die Struktur der Probe unverändert läßt. Brüche von Hauptvalenzbindungen sollen ausgeschlossen sein.

risieren das physikalische Netzwerk dadurch, daß sich die Netzpunkte unter dem Einfluß der Deformation lösen, sich aber nach Entlastung in relativ kurzer Zeit⁺ wieder vollständig einstellen können. Solche physikalischen Vernetzungen, die sich nach Lösung nicht mehr oder nur nach sehr langer Zeit neu bilden können¹⁹⁾, sind für das unterschiedliche Verhalten der Proben bei einer ersten Dehnung gegenüber nachfolgenden Dehnungen verantwortlich und werden hier nicht weiter betrachtet. Bei den Messungen wurden Schwierigkeiten mit diesen Bindungsarten umgangen, indem die Probe vor der Messung stets einige Male vorgedehnt wurde. Wir betrachten nun das Verhalten einer Einzelkette beim Lösen einer physikalischen Vernetzung während der Deformation der Probe: Eine Kette werde an einem Ende nur durch einen lösbaren physikalischen Netzpunkt gehalten. Bei Dehnung gegen die sich entwickelnde Kontraktionskraft wird Deformationsenergie in der Kette gespeichert. Gleichzeitig wird durch die Streckung der Kette die Konformationsentropie vermindert und die Wärmemenge $T \cdot \Delta S$ vom Betrage der gespeicherten Deformationsenergie wird an die Probe und von dieser an die Umgebung abgegeben. Mit fortlaufender Dehnung wächst die gespeicherte Deformationsenergie an, bis sie den kooperativen Platzwechselprozeß, der zur Lösung der physikalischen Vernetzung nötig ist, in Gang setzen kann. Während sich die entlastete Kette auf ihre Gleichgewichtslänge zusammenzieht, wird die gespeicherte Energie durch Stöße an die Nachbarketten dissipiert, bleibt aber wegen der mit diesem Vorgang verbundenen endothermen Entropiewärme vom gleichen Betrage in der Probe. Die ursprünglich beim Dehnen von der Probe abgegebene exotherme Entropiewärme muß jetzt als Dissipationswärme betrachtet werden.

Neben einer Erklärung von Dissipationswärmern durch Relaxation in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad kann dieses Bild

⁺ Bei den vorliegenden Messungen etwa 15 Minuten

auch auf Relaxation und Retardation allgemein übertragen werden.

Im Fall der Spannungsrelaxation wird die Probe auf konstanter Länge gehalten und behält ihre äußeren Abmessungen bei, während ihre Kontraktionskraft laufend abnimmt. Da die Kraftänderung makroskopisch weglos ist, wird von der Probe keine Arbeit nach außen geleistet. Für die einzelne Kette gilt das oben Gesagte: Mit der Lösung eines physikalischen Haftpunktes zieht sich die Kette auf ihren Gleichgewichtsabstand zusammen, wobei sich unter Entropiezunahme ihre gespeicherte Freie Energie irreversibel in Enthalpie umwandelt. Ihr Beitrag zur Kontraktionskraft der Probe verschwindet, ohne daß makroskopisch eine Arbeitsleistung oder Wärmetönung auftritt.

Im Fall der Retardation zieht sich die Probe nach plötzlicher Entlastung ohne äußere Arbeitsleistung zusammen, da sie durch keine äußere Kraft an der Kontraktion gehindert wird, die Längenänderung also kraftlos erfolgt. Für die einzelne Kette, die sich unter Arbeitsabgabe an die Nachbarketten in der Probe kontrahiert, gilt wieder das gleiche Verhalten wie bei der Spannungsrelaxation.

Bei rein entropieelastisch deformierten Substanzen ist also keinerlei Wärmetönung während der Relaxation und Retardation zu erwarten, solange die Probe dabei keine Arbeit nach außen leistet.

3 Die Deformationsarbeit

3.1 Aufteilung der Deformationsarbeit in elastisch gespeicherte und dissipierte Anteile

Zur Untersuchung der Kautschukelastizität müssen Deformationsarbeit A und Deformationswärme Q miteinander verglichen werden. A und Q setzen sich aus reversiblen (elastischen) und irreversiblen Komponenten zusammen. Zur Bestimmung der Entropieelastizität aus dem elastischen Anteil der Deformation müssen irreversible Anteile abgetrennt werden.

In Abschnitt 3.3 sollen im ersten Teil Formeln zur Beschreibung der Deformationsarbeit und zur Beschreibung der am Ende der Wartezeit noch elastisch gespeicherten Energie abgeleitet werden. Aus der Differenz ergeben sich dann die dissipierten Anteile.

Im zweiten Teil werden experimentell ermittelte Werte dargestellt und durch Vergleich die Zuverlässigkeit der berechneten Werte überprüft.

Die Deformationsarbeiten werden direkt durch automatische Integration der Zugdehnungswerte gewonnen. Die elastisch gespeicherte Energie muß unabhängig von der Zuggeschwindigkeit sein und kann aus Reihenmessungen mit immer geringeren Zuggeschwindigkeiten v_K durch Extrapolation auf $v_K = 0$ erhalten werden.

Bei der Untersuchung der Deformationsarbeit muß zwischen der Deformationsarbeit $A_{\text{def D}}$, die zur Dehnung der Probe nötig ist, und der nach beendeter Deformation elastisch in der Probe gespeicherten Arbeit A_{el} unterschieden werden.

Bei endlicher Dehnungsgeschwindigkeit, die eine Spannungsrelaxation am Ende der Deformation verursacht, ist das offensichtlich. Aber auch bei beliebig langsamer Dehnung

wird $A_{\text{def D}}$ stets größer sein als A_{el} . Die Ursache liegt in der Abhängigkeit der Stabilität physikalischer Vernetzungen vom Dehnungsgrad α .⁺

Rein elastische Deformation unter Beteiligung eines physikalischen Netzwerkes ist prinzipiell unmöglich, weil sich alle physikalischen Vernetzungen, die nur bis zu kleinen Dehnungsgraden stabil sind, lösen müssen, wenn der betreffende Dehnungsgrad überschritten wird, und dabei dissipative Beiträge liefern.

Die Berechnung von $A_{\text{def D}}$ erfolgt durch Integration der in Abschnitt 3.25 abgeleiteten Zugdehnungsbeziehung (3-31).

$$\begin{aligned}
 A_{\text{def}} &= \int_{l_0}^l K dl = \int_{l_0}^l (C \cdot T + \Delta E(1, T) \frac{1}{\alpha}) \cdot q \cdot (\alpha - 1) dl \\
 &\quad (3-34) \\
 &= V_0 \left[CT \cdot (\alpha - 1 - \ln \alpha) + \Delta E(1, T) \left(\ln \alpha - \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \right]
 \end{aligned}$$

A_{el} muß so berechnet werden, als ob die Deformation mit konstanter Vernetzung, d.h. mit konstantem Modul erfolgte, also durch Integration der Gleichung (3-4). Dabei ist E aber der Modul, der sich aus der Kontraktionskraft und der Verlängerung der gedehnten Probe am Ende der Wartezeit berechnen läßt.

Nach Abschnitt 3.24 ergibt sich für eine feste Wartezeit der Modul $E(T)$ nach Gleichung

$$E(T) = CT + \Delta E(1, T) \frac{1}{\alpha} \quad (3-26)$$

und damit

$$\begin{aligned}
 A_{\text{el}} &= (CT + \Delta E(1, T) \frac{1}{\alpha}) \cdot \int_{l_0}^l q \cdot (\alpha - 1) dl \\
 &\quad (3-35) \\
 &= V_0 (CT + \Delta E(1, T) \cdot \frac{1}{\alpha}) \cdot (\alpha - 1 - \ln \alpha)
 \end{aligned}$$

⁺ Vergleiche dazu Abschnitt 3.22, besonders Abb. 18

Aus der Differenz der geschwindigkeitsabhängigen Deformationsarbeit und der elastisch gespeicherten Deformationsenergie ergibt sich der bei der Dehnung dissipierte Anteil der Deformationsarbeit.

$$A_{\text{diss D}} = A_{\text{def D}} - A_{\text{el}} \quad (3-36)$$

Bei genügend langsamer Entlastung kann die gesamte gespeicherte Energie als mechanische Arbeit aus der Probe entnommen werden. Das Netzwerk bleibt bei Entlastung auch unter Einbeziehung physikalischer Vernetzungen unverändert. Zusätzliche dissipative Effekte, verursacht durch hohe Dehn- und Entlastungsgeschwindigkeiten, können durch die hier entwickelten Vorstellungen noch nicht erfaßt werden.

Analog zu Gleichung (3-35) kann die klassische Zugdehnungsbeziehung (3-14)

$$\frac{K}{q_0} = G \cdot \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \text{mit } G = \frac{E}{3}$$

behandelt werden. Die Integration führt zur Gleichung

$$A_{\text{el}} = V_0 \cdot G \cdot \left(\frac{\alpha^3}{2} + \frac{1}{\alpha} - 1,5 \right)$$

Die Beziehung entspricht der Abnahme der Konformationsentropie

$$-\Delta S = \frac{A_{\text{el}}}{T}$$

bei Dehnung für entropieelastisch deformierte Substanzen. Sie wurde von T. Wall¹²⁾ und W. Kuhn⁷⁾ abgeleitet. Ein Vergleich mit integrierten Zugdehnungskurven von Treloar¹⁵⁾ zeigt aber, daß die Meßwerte für Dehnungsgrade $\alpha < 3$ durch Gleichung (3-35) besser wiedergegeben werden.



Abb. 31

Elastisch gespeicherte Deformationsarbeiten berechnet nach zwei verschiedenen Gleichungen im Vergleich mit graphisch integrierten Zugdehnungsmeßwerten von Treloar¹⁵⁾

Der Einfluß der Volumenänderung bei Dehnung auf die Deformationsenergie wird durch Integration von Gleichung (3-13) Seite 23 gewonnen und lautet

$$A_{el} = V_0 \cdot E \cdot (\alpha - 1)(1 - 2\mu_0) \cdot \ln \alpha + (4\mu_0 - 1)(\alpha - 1)(\alpha - 1 - \ln \alpha) \quad (3-37)$$

Für $\mu_0 = 0,5$ (Gleichung (3-10)) erhält man daraus die einfache Form von Gleichung (3-35).

Abbildung 32 zeigt $f(V, \alpha)$ für $\mu_0 = 0,5$ und $\mu_0 = 0,4$.

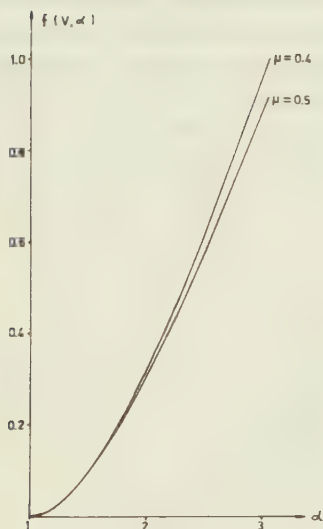


Abb. 32

$f(V, \alpha)$ mit den Werten
 $\mu_0 = 0,5$ und $\mu_0 = 0,4$ aus
 Gleichung (3-37) : A_{el}
 $= V \cdot E \cdot f(V, \alpha)$

Eine Querkontraktionszahl $\mu_0 = 0,4$ ergibt einen um 9% höheren Wert der Deformationsenergie gegenüber Volumenkonstanz bei Dehnung. Meßwerte von $\mu_0 = 0,4918$ für die untersuchten Polyacrylsäureester (siehe Abb.8 Seite 22) entsprechen einer Erhöhung der Deformationsenergie von 0,6%. Diese Differenzen liegen unter unserer Meßgenauigkeit, so daß bei den folgenden Untersuchungen praktisch mit Volumenkonstanz gerechnet werden kann.

3.32 Vergleich gemessener und berechneter Deformationsarbeiten

Die Probe wird bei fester Temperatur T mit konstanter Geschwindigkeit auf ein festes Dehnungsverhältnis α gedehnt und nach einer Wartezeit von 15 Minuten mit gleicher Geschwindigkeit entlastet. Dabei werden das Kraft-Zeit-Diagramm und während der Deformation die Flächen F_1 und F_2 unter der Kurve registriert.

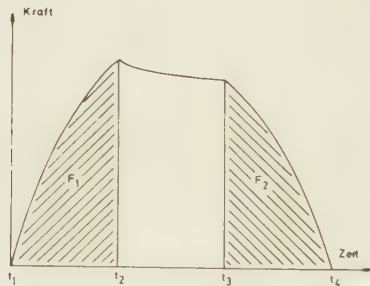


Abb. 33 Schema eines Kraft-Zeit-Diagramms. Von t_1 bis t_2 und t_3 bis t_4 wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt bzw. entlastet. Die schraffierten Flächen entsprechen den Deformationsarbeiten. Bei Dehnung wird die Arbeit $A_{\text{def D}} = F_1$ der Probe zugeführt und bei Entlastung die Arbeit $A_{\text{def E}} = F_2$ der Probe entnommen.

Solche Messungen wurden im Geschwindigkeitsbereich von $v_K = 10 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ bis $v_K = 0,1 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ durchgeführt. Beim Übergang von hohen zu niedrigen Geschwindigkeiten erhält man

durch die Extrapolation $\lim_{v_k \rightarrow 0} F_i$ ($i=1,2$) Grenzwerte, die keine geschwindigkeitsabhängigen dissipativen Anteile mehr enthalten und somit einer rein elastischen Deformation entsprechen. $\lim_{v_k \rightarrow 0} F_1$ ist die zeitunabhängige Deformationsarbeit $A_{\text{def}}(\alpha)$ und $\lim_{v_k \rightarrow 0} F_2$ stellt die am Ende der Wartezeit elastisch in der Probe gespeicherte Energie A_{el} dar. Die beiden Extrapolationswerte liegen nahe beieinander, doch ist $A_{\text{def}}(\alpha)$ stets etwas größer als A_{el} , wie es nach den Überlegungen von Seite 66 auch sein muß. Als Dehnungsparameter wurden für die Temperaturen 50°C , 30°C , 10°C und -10°C je vier α -Werte zwischen $\alpha=1,2$ und $\alpha=2,5$ gewählt.

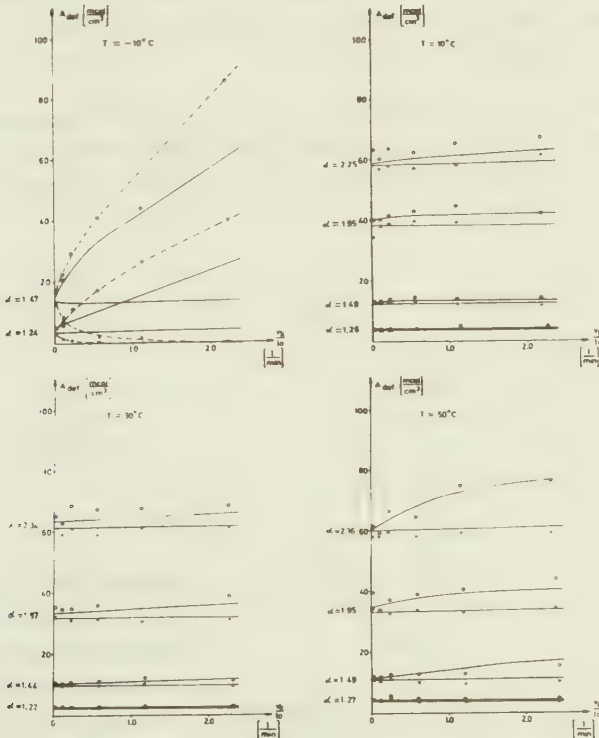


Abb. 34 Deformationsarbeiten in Abhängigkeit von der Zuggeschwindigkeit mit Parameter T und α . Näheres s. Text

Die Meßwerte sind in Abb. 34 zusammengestellt. $\circ$ und $\times$ kennzeichnen die Meßwerte $A_{\text{def}}(v_n, \alpha)$ bei Dehnung und Entlastung der Probe. Für jeden Dehnungsgrad wurde für Dehnung die Deformationsarbeit nach Gleichung (3-34) (obere Kurve) und die elastisch gespeicherte Arbeit nach Gleichung (3-35) (untere Kurve) aus dem für alle Deformationsgeschwindigkeiten und Dehnungsgrade konstanten Modul $\Delta E(1, T)$ berechnet. Systematische Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten treten nur bei endlichen Dehnungsgeschwindigkeiten auf und müssen geschwindigkeitsabhängigen dissipativen Effekten zugeschrieben werden. Man findet weiter, daß die aus dem Modul am Ende der Wartezeit berechneten Werte von A_{el} über den ganzen Geschwindigkeitsbereich konstant sind und mit dem Extrapolationswert $\lim_{v_n \rightarrow 0} F_2$ übereinstimmen.

Damit ist ein Weg gefunden, die elastisch gespeicherte Arbeit A_{el} auch bei Deformation mit endlicher Geschwindigkeit zu berechnen und so die dissipativen Anteile abzutrennen.

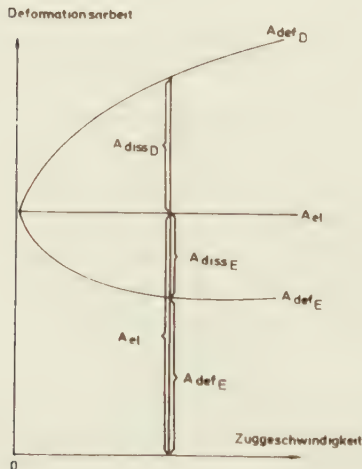


Abb. 35

Schema der Aufteilung von Deformationsarbeit bei Dehnung und elastisch gespeicherter Arbeit bei Entlastung in elastische und dissipative Anteile

Abb. 35 zeigt an einem Schema die Aufteilung in elastische und dissipative Anteile für eine fest gewählte Zuggeschwindigkeit.

Es gilt für Dehnung: $A_{\text{def D}} = A_{\text{el}} + A_{\text{diss D}}$ (3-38)

für Entlastung: $A_{\text{el}} = A_{\text{def E}} + A_{\text{diss E}}$ (3-39)

Die folgende Abbildung zeigt nun die Extrapolationswerte der Abb. 34. Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gleichung (3-35) berechnet, wobei der Modul $\Delta E(1, T)$ solchen Messungen entnommen wurde, bei denen die Proben mit $v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ gedehnt worden waren.

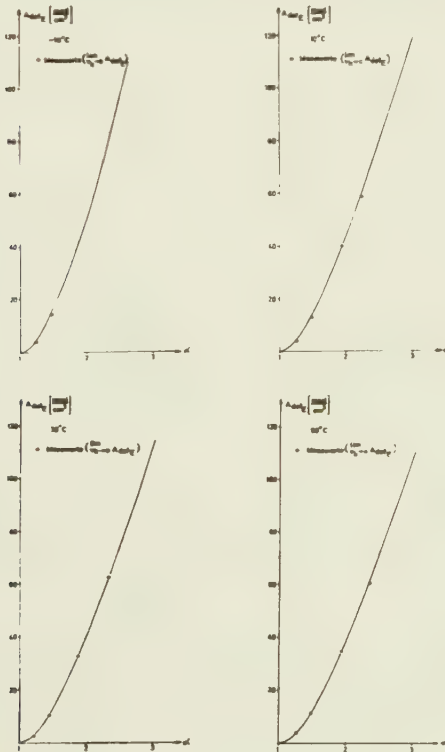


Abb. 36 Die ausgezogenen Kurven zeigen die elastisch gespeicherte Arbeit einer gedehnten Probe in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad berechnet nach Gleichung (3-35). Die Meßpunkte sind die Extrapolationswerte der Entlastungsarbeit $\lim_{v_k \rightarrow 0} A_{\text{def } E}$ von Abb. 34

Rechnung und Experiment stimmen gut überein. Damit ergibt sich für die kalorimetrischen Messungen die Möglichkeit, die am Ende der Wartezeit elastisch in der Probe gespeicherte Arbeit aus dem Modul an dieser Stelle zu berechnen und auf das umständliche Extrapolationsverfahren zu verzichten.

Mechanisches und thermisches Deformationsverhalten

1 Kalorimetrische Messungen

1.1 Deformationsarbeiten und Deformationswärmen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den kalorimetrischen Messungen wurden die Deformationen in gleicher Weise durchgeführt, wie bei den in Abschnitt 3.32 beschriebenen mechanischen Messungen. Auf Grund der dort gesammelten Erfahrungen konnte bei den zeitlich sehr aufwendigen kalorimetrischen Versuchen die Variation der Parameter eingeschränkt werden. So wurden die Dehngeschwindigkeit mit $v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ und der Dehnungsgrad mit $\alpha = 2$ fest gewählt und nur die Temperaturabhängigkeit untersucht.

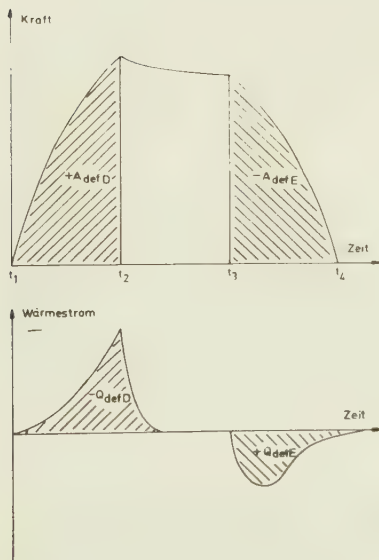


Abb. 37

Schema der Meßwerte eines Deformationszyklus. Von t_1 bis t_2 und t_3 bis t_4 wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt bzw. entlastet

- $A_{\text{def D}}$ zugeführte Dehnungsarbeit
- $A_{\text{def E}}$ abgeführte Entlastungsarbeit
- $Q_{\text{def D}}$ abgeführte Dehnungswärme
- $Q_{\text{def E}}$ zugeführte Entlastungswärme

Während des Versuches registrierte die Apparatur das Kraft-Zeit-Diagramm und den Wärmestrom aus der Probe.

Abb. 37 zeigt das Schema der Registrierkurven für einen Deformationszyklus. Durch Planimetrieren der schrafflierten Flächen erhält man die Deformationsarbeiten $A_{\text{def D}}$ und $A_{\text{def E}}$ und die zugehörigen Deformationswärmen $Q_{\text{def D}}$ und $Q_{\text{def E}}$. Entsprechend der üblichen Definition sind der Probe zugeführte Größen positiv, abgeführte negativ gekennzeichnet. Alle Messungen im untersuchten Temperaturbereich ergaben Werte, die qualitativ Abb. 37 entsprechen, d.h. bei Dehnung exotherme Wärmen und bei Entlastung endotherme Wärmen.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Einzelmessung und um zu gewährleisten, daß der Zustand der Probe, gekennzeichnet durch die Vernetzungsdichte, vor und nach dem Deformationszyklus gleich ist, wurden für jede Temperatur jeweils 10 Dehnungszyklen nacheinander im Abstand von 15 Minuten durchgeführt. Nach einem Einlauf während der ersten 5 Zyklen bleiben die Einzelwerte weitgehend konstant.⁺ Der Meßwert ergab sich dann als Mittelwert aus dem 6. bis 10. Dehnungszyklus. Die Energiebilanz

$$A_{\text{def D}} + A_{\text{def E}} + Q_{\text{def D}} + Q_{\text{def E}} = 0 \quad (4-1)$$

wurde innerhalb einer Meßgenauigkeit erreicht, die bei 1 mcal Absolutwert bzw. bei $2.7 \frac{\text{mcal}}{\text{cm}^3}$ lag, wenn die Meßwerte wie in Abb. 38 auf das Proben^{cm} Volumen bezogen werden. Die in Abhängigkeit von der Temperatur erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 38 dargestellt.

⁺ Durch periodische Verformungen wird das Netzwerk formiert und damit in einen Zustand gebracht, der reproduzierbare Messungen erlaubt. Das Verhalten der Substanz während des Einlaufvorganges ist kompliziert und bedarf einer gesonderten Untersuchung

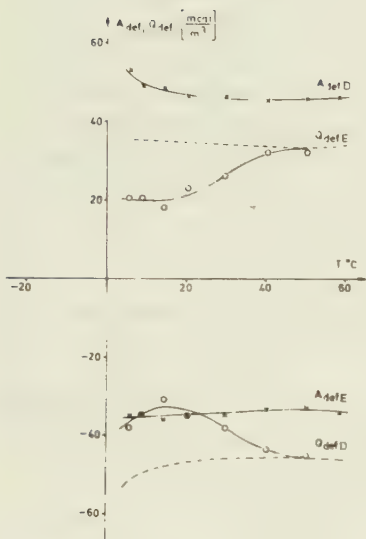


Abb. 38

Meßwerte der Deformationsarbeiten und Deformationswärmen bei Dehnung und Entlastung in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Dehnungsgrad der Probe betrug bei jeder Temperatur 100%. Der Temperaturverlauf der Arbeitswerte ist symmetrisch zur Temperaturachse noch einmal gestrichelt gezeichnet

Die Arbeitskurven sind symmetrisch zur Temperaturachse noch einmal gestrichelt gezeichnet. Sie zeigen das Anschmiegen der Wärmekurven an die Arbeitsmessungen bei hohen Temperaturen.

Man erkennt bereits hier, daß zwischen 40 $^{\circ}\text{C}$ und 50 $^{\circ}\text{C}$ ein Übergang zwischen entropie- und energieelastischem Verhalten beginnt. Wie in Abschnitt 3.26 erläutert wurde, genügt bei isothermer Dehnung die Bedingung

$$A_{\text{def D}} + Q_{\text{def D}} = 0 \quad (3-32)$$

zum Nachweis der Entropieelastizität, auch wenn sich den

elastischen Vorgängen dissipative Effekte, also irreversible Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme, überlagern. Diese Bedingung ist für die Dehnungskurven bei 50°C erfüllt. Bei tieferen Temperaturen verhält sich die Probe zwar noch elastisch, wie der Ausgleich der Energiebilanz und die Wiederholbarkeit der Versuche zeigen, doch ändert sich die innere Energie der gedehnten Probe gegenüber dem ungedehnten Zustand. Es überlagern sich hier dem vorwiegend entropieelastischen Verhalten energieelastische Effekte, deren weitere Untersuchung nach Abtrennung der dissipativen Effekte weiter unten erfolgt.

4.12 Aufteilung der Arbeiten und Wärmen in elastische und dissipative Anteile

In Abschn. 3.32 Seite 72 wurde die Aufteilung der Deformationsarbeiten in elastische und dissipative Anteile bereits ausführlich erläutert. Man erhält danach

$$\text{für Dehnung} \quad A_{\text{def D}} = A_{\text{el}} + A_{\text{diss D}} \quad (3-38)$$

$$\text{für Entlastung} \quad A_{\text{el}} = A_{\text{def E}} + A_{\text{diss E}} \quad (3-39)$$

$A_{\text{def D}}$ und $A_{\text{def E}}$ sind Meßwerte, A_{el} wird aus dem Elastizitätsmodul, der sich aus der Kontraktionskraft unmittelbar vor der Entlastung ergibt, nach Gleichung (3-35) berechnet. Die Werte sind in Abb. 39 zusammengestellt und erlauben die Bestimmung der bei Dehnung und Entlastung irreversibel dissipierten Arbeiten.

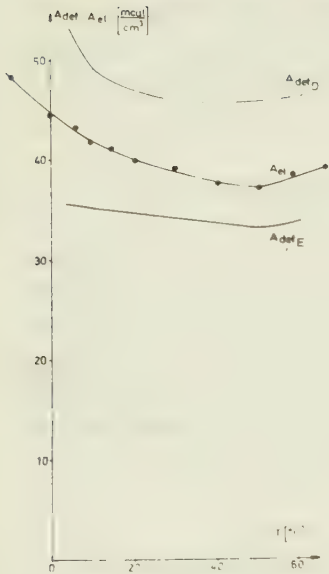


Abb. 39

$A_{\text{def D}}$ und $A_{\text{def E}}$ sind die gemessenen Beträge der Deformationsarbeiten bei Dehnung und Entlastung. A_{el} , die am Ende der Wartezeit elastisch gespeicherte Deformationsarbeit, ist aus den gemessenen Modulen über Gleichung (3-35) berechnet. Aus den Abständen der Kurven für $A_{\text{def D}}$ und A_{el} sowie A_{el} und $A_{\text{def E}}$ lassen sich abhängig von der Temperatur die Anteile der bei Dehnung und Entlastung dissipierten Arbeiten ablesen.

Die ausgeglichene Energiebilanz für einen vollständigen Zyklus stellt sicher, daß alle dissipierten Arbeiten in Wärme umgewandelt werden und nicht etwa Änderungen in der Probe zurückbleiben. Es gilt also

$$A_{\text{diss D}} + Q_{\text{diss D}} = 0 \quad \text{und} \quad A_{\text{diss E}} + Q_{\text{diss E}} = 0, \quad (4-2)$$

wobei das Vorzeichen eindeutig ist, weil Dissipationswärmen stets exotherm sind. Mit Kenntnis der Wärmen $Q_{\text{diss D}}$ und $Q_{\text{diss E}}$ lassen sich nun Betrag und Vorzeichen der elastisch abgegebenen Wärmen ermitteln.

Zuvor soll aber noch an einer Übersicht gezeigt werden, welche Wärmeanteile insgesamt zu erwarten sind. Die Meßwerte der Abb. 38 zeigen, daß es einen Temperaturbereich gibt, in

dem sich entropieelastisches und energieelastisches Verhalten der Probe überlagern. Die Aufteilung der Deformationswärmen soll zunächst nur qualitativ erfolgen, wobei die endothermen Wärmen (zugeführte Größen) das Pluszeichen, den exothermen Wärmen (abgeführte Größen) das Minuszeichen zugeordnet wird.

Art der Wärmen bei:	Dehnung	Entlastung	
entropieelastische Wärmen Q_s	-	+	} reversibel
energieelastische Wärmen Q_e	+	-	
dissipative Wärmen $Q_{diss D}; Q_{diss E}$	-	-	irreversibel
Meßwerte $Q_{def D}; Q_{def E}$	-	+	

Die Aufteilung der gemessenen Deformationswärmen muß also lauten:

$$\text{für Dehnung: } - Q_{def D} = - Q_s + Q_e - Q_{diss D} \quad (4-3)$$

$$\text{für Entlastung: } + Q_{def E} = + Q_s - Q_e - Q_{diss E} \quad (4-4)$$

Die gemessenen Deformationswärmen haben bei Dehnung und Entlastung jeweils das gleiche Vorzeichen wie eine zu erwartende Entropiewärme. Die Probe verhält sich also im gesamten durchmessenen Temperaturbereich vorwiegend entropieelastisch.

In den Gleichungen (4-3) und (4-4) sind von den Wärmeeanteilen der rechten Seiten nur die Dissipationswärmen aus den Gleichungen (3-38), (3-39) und (4-2) quantitativ bekannt. Es läßt sich mit den bekannten Deformations- und Dissipationswärmen aus den obigen Beziehungen nur die ela-

stische Gesamtwärme

$$Q_{el} = Q_s - Q_e \quad (4-5)$$

gewinnen. Ohne weiter das Vorzeichen mit dem Begriff exotherm oder endotherm zu verbinden, erhält man damit aus den Gleichungen (4-3), (4-4) mit (4-5):

$$Q_{el} = Q_{def D} - Q_{diss D} \quad (4-6)$$

$$= Q_{def E} + Q_{diss E} \quad (4-7)$$

Wie es für eine elastische Größe sein muß, liefern beide Beziehungen den gleichen Temperaturverlauf für Q_{el} , wobei Q_{el} für Dehnung als exotherme und für Entlastung als endotherme Wärme zu betrachten ist. Die zu (4-6) und (4-7) analoge Beziehung für Arbeiten war bereits mit den Gleichungen (3-38), (3-39) angegeben worden.

$$A_{el} = A_{def D} - A_{diss D} \quad (3-38)$$

$$= A_{def E} + A_{diss E} \quad (3-39)$$

Abb. 40 zeigt den Temperaturverlauf der Arbeiten und Wärmen bei elastischer Deformation. Die Darstellung mit positivem Wert A_{el} entspricht dem Dehnungsvorgang; für Entlastung müssen die Vorzeichen von A_{el} und Q_{el} vertauscht werden.

Der Vergleich der Meßwerte von Abb. 38 mit den Werten der Abb. 40 läßt erkennen, daß Unterschiede zwischen den Deformationsarbeiten und -wärmen bei Dehnung und den entsprechenden Werten bei Entlastung allein durch Überlagerung dissipativer Effekte verursacht wurden. Die Aussage bezüglich des entropieelastischen Verhaltens ändert sich, wie auch schon in Abschnitt 3.26 gezeigt wurde, durch Abtrennung der dissipativen Arbeiten und Wärmen nicht und ist nach Abb. 40 die gleiche wie nach Abb. 38.

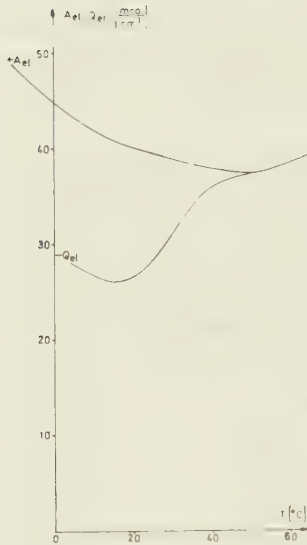


Abb. 40

Temperaturverlauf der gemessenen Deformationsarbeiten und Deformationswärmen (s. Abb. 38) nach Abtrennung der dissipativen Anteile. Die gewählten Vorzeichen entsprechen dem Dehnungsvorgang; zur Kennzeichnung der Entlastung müssen die Vorzeichen vertauscht werden.

Analog zu Gleichung (4-5) läßt sich die Arbeit in gleicher Weise aufteilen.

$$A_{el} = A_s + A_e \quad (4-8)$$

Von der elastisch gespeicherten Arbeit A_{el} wird ein Anteil A_s entropieelastisch und der restliche Anteil A_e energieelastisch in der Probe gespeichert. Mit der aus der Theorie der Entropieelastizität folgenden Beziehung

$$A_s = Q_s \quad (3-32)$$

ergibt sich aus der Differenz der Gleichungen (4-5) und

(4-8):

$$A_{el} - Q_{el} = A_e + Q_e \quad (4-9)$$

Der Unterschied zwischen der elastisch gespeicherten Gesamtarbeit und der zugehörigen reversiblen Deformationswärme ergibt sich aus der Summe der energieelastischen Arbeiten und Wärmen, weil beide Größen gleichzeitig zu- oder abgeführt werden. Weiter kann die Gleichheit der Beträge von Arbeit und Wärme bei Deformation, die für entropieelastisches Verhalten charakteristisch ist, für die energieelastischen Größen A_e und Q_e im Übergangsbereich nicht erwartet werden. Messungen an organischen Gläsern und Stahl¹⁾²⁾ zeigen, daß das Verhältnis

$$a = \frac{Q_e}{A_e} \quad (4-10)$$

Werte zwischen 1 und 15 annehmen kann. Diese Meßwerte können aus dem Glaszustand nicht ohne weiteres in den Übergangsbereich übertragen werden, andererseits kann der Faktor a im Übergangsbereich aus den vorliegenden Messungen ohne zusätzliche Annahmen nicht ermittelt werden, und damit sind auch über den entropieelastischen Anteil A_s der Deformationsarbeit mit Annäherung an die Glastemperatur zunächst nur qualitative Aussagen möglich. Für den Temperaturverlauf von A_s und damit auch von Q_s gilt entsprechend Abb.40:

$$A_{el} \geq A_s \geq Q_{el}, \quad (4-11)$$

wobei das Gleichheitszeichen für Temperaturen oberhalb 50°C gilt. Es gibt jedoch neben den Untersuchungen von Engelter sowie von Morbitzer und Mitarbeitern noch weitere Gründe für die Annahme, daß auch im Übergangsbereich die energieelastische Wärme Q_e ein Mehrfaches der Arbeit A_e beträgt und damit der Temperaturverlauf der entropieelastischen Wärme A_s nur wenig unterhalb der A_{el} -Kurve der Abb.40 liegt. Die Diskussion dieser Gründe erfolgt u.a.

im nächsten Abschnitt.

4.13 Diskussion der kalorimetrischen Meßergebnisse

Die Tatsache, daß sich die elastischen Größen der Abb.40 aus den gemessenen Arbeiten und Wärmen ebenso bei Dehnung wie bei Entlastung berechnen lassen, gibt die Bestätigung einer wichtigen Folgerung aus den Überlegungen von Abschnitt 3.26. Dort ergab sich u.a., daß die Retardation entropieelastischer Substanzen ohne Wärmeabgabe oder -aufnahme, also adiabatisch und isotherm, erfolgen sollte. Aus den Extrapolationsversuchen ist bekannt, daß der gedehnten Probe bei geeigneter Versuchsführung (beliebig langsame Entlastung) maximal die Arbeit A_{el} entnommen werden kann. Entsprechend dem thermoelastischen Prinzip bei reiner Entropieelastizität sollte die Probe dann eine Wärmemenge Q vom Betrage A_{el} aufnehmen. Entlastet man aber so schnell, daß die Probe mit dem Schrumpfen nicht nachkommt, so kann nur ein Teil der gespeicherten Arbeit A_{el} nach außen abgegeben werden. Die Probe schrumpft teilweise frei, zeigt also Retardation, wobei der Rest der elastisch gespeicherten Arbeit im Inneren der Probe in Wärme dissipiert wird.

Im Temperaturbereich entropieelastischer Deformation, z.B. bei 50°C, findet man als Meßwerte

für die elastisch gespeicherte
Arbeit und Wärme (Abb.40):

$$A_{el} = Q_{el} = 38 \frac{\text{mcal}}{\text{cm}}$$

und für die bei Entlastung ab-
gegebene Arbeit und aufgenom-
mene Wärme (Abb.38):

$$A_{def E} = Q_{def E} = 33 \frac{\text{mcal}}{\text{cm}}$$

Der bei Entlastung dissipierte Anteil von A_{el} tritt kalorimetrisch nicht in Erscheinung, sondern wird durch die

bei Entlastung endotherme Entropiewärme ausgeglichen.⁺

Zur Interpretation der elastischen Arbeiten und Wärmen unterhalb 50°C (s. Abb. 40) bedarf es zunächst einer genaueren Fassung des Begriffes Energieelastizität. Ursprünglich bezog sich dieser Begriff auf die elastische Deformation kristalliner Substanzen. Kennt man die Bindungskräfte der Kristallbausteine, so läßt sich die Festigkeit des Kristalls, bzw. im Bereich elastischer Deformation sein Elastizitätsmodul, berechnen. Man kann aber auch bei anderen festen Körpern, wie z.B. Gläsern, bei denen die Bindungskräfte im einzelnen nicht bekannt sind, die Vorstellung energieelastischen Verhaltens als elastische Beanspruchung der Bindung benachbarter Bausteine anwenden.

Bei den bisher kalorimetrisch untersuchten elastischen Deformationen¹⁾²⁾ von Festkörpern wurden stets thermoelastische Effekte gefunden. Im Normalfall⁺⁺ ergaben sich endotherme Wärmen bei Dehnung, wobei die Beträge dem linearen Ausdehnungskoeffizienten proportional sind. Nach einer erstmals 1855 von W. Thomson²⁰⁾²¹⁾ aufgestellten Gleichung gilt

$$\Delta Q = T\beta l \Delta K. \quad (4-12)$$

ΔQ	zugeführte Wärme
T	absolute Temperatur
β	lin.therm.Ausdehnungskoeffizient
l	Länge der Probe
ΔK	Zugkraft

⁺ Dieser isotherme Ausgleichsvorgang verläuft analog der adiabatisch isothermen Entspannung des idealen Gases, welches bekanntlich ebenfalls entropieelastisch ist ("Überströmversuch" von Gay-Lussac)

⁺⁺ Morbitzer und Mitarbeiter haben an stark verstrecktem Polyäthylenterephthalat auch exotherme Wärmen bei energieelastischer Dehnung beobachtet

Der lineare Ausdehnungskoeffizient und die Probenlänge können in dem kleinen Dehnungsbereich, in welchem Festkörper elastisch deformiert werden können, als konstant angesehen werden. Als Deformationsarbeit erhält man durch Integration des Hooke'schen Gesetzes (3-4) für kleine Dehnungsgrade γ :

$$\Delta A = \frac{EV}{2} \cdot \gamma^2 \quad (4-13)$$

E Elastizitätsmodul

V Probenvolumen

Ersetzt man noch in Gleichung (4-12) die Zugkraft K über das Hooke'sche Gesetz durch $K = q E$, wobei $q = V/l$ der Querschnitt der Probe ist, so folgt sofort aus den Gleichungen (4-12) und (4-13)

$$\frac{\Delta Q}{\Delta A} = a = \frac{2 \cdot T \cdot \beta}{\gamma} \quad (4-14)$$

Dies ist der bei den Messungen im Übergangsbereich unbekannte Wert a (Gleichung (4-10)), der sich für Festkörper bei kleinen Deformationen berechnen läßt.

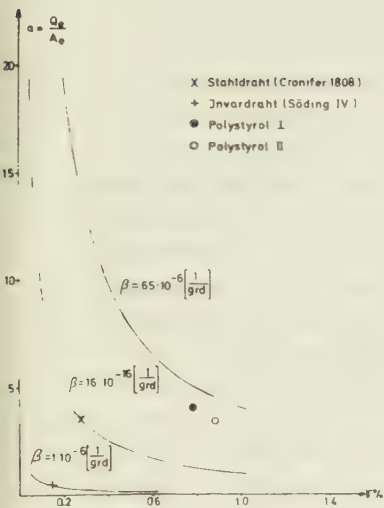


Abb. 41a

$\frac{Q_e}{A_e}$ in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad γ_e bei elastischer Dehnung bei Zimmertemperatur nach Messungen von Engelter¹⁾. Die Meßproben aus warmverrecktem Polystyrol (Styrolex) wurden parallel und senkrecht zur Verstreckungsrichtung gedehnt. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (4-14) mit den von Engelter gemessenen Ausdehnungskoeffizienten für Zimmertemperatur (300°K) berechnet

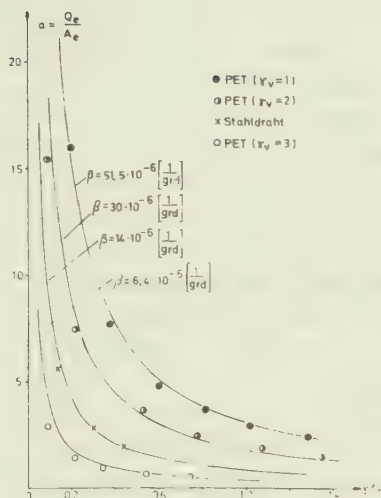


Abb. 41b

$\frac{Q_e}{A_e}$ in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad γ_e bei elastischer Dehnung bei Zimmertemperatur nach Messungen von Morbitzer und Mitarbeitern²⁾. Die Meßproben aus Polyäthylenterephthalat (PET) lagen in verstreckter Form vor (Dehnungsgrad γ_v). Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (4-14) mit einem angepaßten Wert des Ausdehnungskoeffizienten für Zimmertemperatur (300°K) berechnet

Wärmetönungen bei isothermen elastischen Verformungen sind immer auf Entropieänderungen zurückzuführen. Bei energieelastischer Deformation ändert sich die Schwingungsentropie. Dieser Begriff soll wieder am Beispiel des Kristalles erläutert werden. Die Bausteine eines Kristalles werden durch Potentiale an ihren Gitterplätzen festgehalten und können um ihre Ruhelage Schwingungen ausführen. Ein einfaches Modell für dieses schwingungsfähige Gebilde stellt der anharmonische Oszillator mit diskreten Energieeigenwerten dar. Es werden nur solche Eigenwerte angenommen, deren Energiequanten $h\nu$ von der mittleren thermischen Energie kT aufgebracht werden können, d.h. abgesehen von der Nullpunktsenergie sind Energieeigenwerte nur besetzt, wenn die Θ -Temperatur²²⁾ nicht zu hoch über der Meßtemperatur T liegt. Bei Dehnung des Kristalls wird das Potential der Gitterbausteine verzerrt und damit stärker anharmonisch. Die Energieeigenwerte sinken ab und werden innerhalb der Grenze kT zahlreicher.

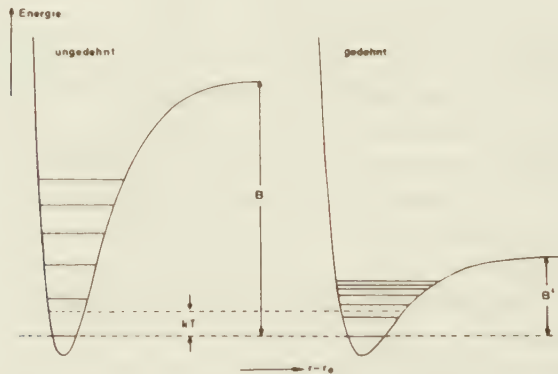


Abb. 42 Potentialverzerrung und Absenkung der Energieniveaus in dem Bereich kT der thermischen Energie durch Dehnung (schematisch)

Damit erhöht sich die Zustandssumme des Kristalls und seine Schwingungsentropie steigt an. Die Folge ist eine reversible bei Dehnung endotherme Wärme.⁺

Eine Berechnung der bei energieelastischer Deformation auftretenden Wärmen hat einen ähnlichen Weg zu gehen, wie die Berechnung der spezifischen Wärmen. Für Kristalle ist die quantenmechanische Behandlung dieses Problems von Einstein und Debye sehr erfolgreich durchgeführt worden. Die Energiequanten, die vom Kristall aufgenommen werden können, sind proportional $\frac{1}{\sqrt{M}}$, also um so größer, je kleiner die schwingungsfähige Masse der Kristallbausteine ist. So liegt beim Diamantgitter die Temperatur

$$\Theta = \frac{h \nu}{k} \quad (4-15)$$

weit über der Zimmertemperatur und erklärt damit seine gegenüber der klassischen Erwartung des Dulong-Petit'schen Gesetzes geringe spezifische Wärme von $1,5 \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol grd}} \right]$.

Das Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur erfolgt über die Anregung von eingefrorenen Schwingungsfreiheitsgraden mit steigender thermischer Energie.

Bei isothermer energieelastischer Deformation werden dagegen die Energieeigenwerte verkleinert, damit dem Bereich der thermischen Energie näher gebracht und so eine Anregung von Schwingungs-Freiheitsgraden ermöglicht.

Eine Möglichkeit, polymere Substanzen in gleicher Weise wie Kristalle zu behandeln, ergibt sich durch einen Ansatz zur Berechnung der spezifischen Wärme von Polyäthylen durch Dole⁽²³⁾. Es wurden dazu die wesentlichen Schwingungs-

⁺ Bei Kompression werden die Potentiale harmonischer, so daß dieser Vorgang exotherme Wärmen zur Folge haben muß. Im Gegensatz hierzu treten bei entropieelastischem Verhalten sowohl bei Dehnung wie Kompression exotherme Wärmen auf, da in beiden Fällen die Kettenmoleküle in eine gegenüber der Gleichgewichtskonformation unwahrscheinlichere Gestalt gebracht werden.

Freiheitsgrade gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Tabelle II zusammengestellt. Der Beitrag der einzelnen Schwingungen zur spezifischen Wärme ergibt sich aus der Einstein'schen Gleichung

$$C_v = R \frac{\sum \chi^2 e^{\chi}}{(e^{\chi} - 1)^2} \quad (4-16)$$

R Gaskonstante

$$\chi = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\Theta}{T}$$

Gruppe	Typ	statisches Gewicht	ω [cm ⁻¹]	Θ [°K]
C-H	Stretching	2	3000	4300
C-H	Bending	2	1400	2000
C-H	Bending	2	1000	1440
C-C	Stretching	1	1000	1440
C-C-C	Bending	1	320	460
C-C-C	Twisting	1	90	130

Hauptfrequenzen ($\omega = \nu/c$) der Schwingungen gasförmiger linearer Kohlenwasserstoffe bezogen auf eine CH₂-Gruppe.

Tabelle II nach Dole²³⁾

Im Bereich zwischen 50°K und 250°K läßt sich die spezifische Wärme von Polyäthylen bis auf einen kleinen Rest, den Dole akustischen Schwingungen zuschreibt, berechnen.

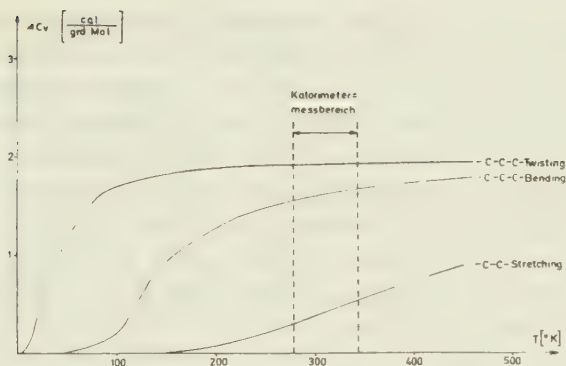


Abb. 43 Beiträge der Schwingungsmoden einer -C-C-Kette zur spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet nach Gleichung (4-16) mit den Werten der Tabelle II

Abb. 43 zeigt die von Dole zusammengestellten und nach Gleichung (4-16) berechneten Beiträge der Hauptkette zur spezifischen Wärme. Sie stellen bei den in dieser Arbeit verwendeten Äthylacrylaten wegen der großen Seitengruppen nur einen Bruchteil der gesamten spezifischen Wärme dar. Man erkennt, daß die Streck- und Biege-Schwingungen im Meßbereich des Kalorimeters nur teilweise angeregt sind und muß erwarten, daß gerade diese Schwingungen für das Auftreten energieelastischer Wärmen verantwortlich sind, weil sie durch Dehnung der Kette beeinflusst werden. Einschränkung muß dazu gesagt werden, daß die Anwendung von Schwingungsfrequenzen der Gasphase auf feste oder kautschukartige Substanzen in jedem Fall problematisch ist. Die Erfolge bei der Anwendung auf Gläser rechtfertigen aber einen Ansatz auch für Temperaturbereiche oberhalb der Glastemperatur, besonders dann, wenn man sich mit qualitativen Ergebnissen begnügt.

Nach dem bisher Gesagten ist ein Auftreten energieelastischer Wärmen bei Gläsern also nur in solchen Temperaturbereichen zu erwarten, in denen eingefrorene Freiheitsgrade existieren. Dem Übergang der spezifischen Wärmen von kleinen Werten bei tiefer Temperatur zu den klassisch erwarteten konstanten Werten bei höherer Temperatur muß ein Verschwinden von Wärmeeffekten bei energieelastischer Deformation entsprechen. Vermindert man also durch Dehnung - eventuell bis kurz vor die Bruchgrenze der Probe - die in Abb. 42 skizzierte Energie B bis auf den Wert B' im Bereich der thermischen Energie, so können bei weiterer Dehnung keine Freiheitsgrade mehr aufgetaut werden und entsprechend keine weiteren energieelastischen Wärmen auftreten. Die Meßwerte der Abb. 41 bestätigen das Verschwinden der energieelastischen Wärmebeträge mit steigendem Dehnungsgrad.

Die kalorimetrischen Messungen im Übergangsbereich zeigten nun, daß sich bei vorwiegend entropieelastischem Verhalten der Probe die oben diskutierten energieelastischen Effekte überlagern. Bei Dehnung einer Kette in der Probe wird die Konformationsentropie verkleinert und hat die exotherme Entropiewärme zur Folge. Gleichzeitig erhöht sich durch Valenzwinkelverbiegung und Vergrößerung der $-C-C-$ Abstände die Schwingungsentropie, was mit einer endothermen Energiewärme verbunden ist. Die Messung liefert die Differenz beider Anteile. Die Gesamtverformung ergibt sich dabei aus einer Kombination der großen entropieelastischen Abstandsänderung der Vernetzungspunkte und der kleinen energieelastischen Dehnung der Kettenbausteine. Auf beide Arten von elastischen Mechanismen wirkt die gleiche Zugkraft längs der Kette. Man kann daher annehmen, daß die im Übergangsbereich an den energieelastischen Mechanismen angreifenden Kräfte nicht größer sind als diejenigen, die im Glaszustand an den gleichen Mechanismen angreifen, weil in beiden Fällen die größtmögliche Belastung, d.h. die Belastung bis zum Bruch

der Kette, gleich ist. Der Dehnungsanteil energieelastischer Mechanismen sollte daher wie im Glas klein bleiben und, bezogen auf die Anfangslänge der Probe, unter 1% liegen. Er ist dann gegenüber dem Dehnungsanteil der entropieelastischen Verformung von ca. 100% vernachlässigbar. Damit gilt

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_s \propto \gamma_s \quad (4-17)$$

wobei die Indices s und e entropieelastisch bzw. energieelastisch bedeuten.

Zur Abschätzung des Verhältnisses der energieelastischen Wärme Q_e zur energieelastisch gespeicherten Arbeit A_e nach Gleichung (4-14) muß noch der Ausdehnungskoeffizient der entropieelastischen Probe betrachtet werden. Der Volumenausdehnungskoeffizient bleibt während der Dehnung unverändert positiv. Der lineare Ausdehnungskoeffizient in Streckrichtung setzt sich daher aus zwei Anteilen zusammen: erstens aus einem negativen γ -abhängigen Anteil, der aus dem entropieelastischen Verhalten folgt, und zweitens aus dem positiven Anteil $\beta(0,T)$ des Volumen-Ausdehnungskoeffizienten in diese Richtung, d.h. dem linearen Ausdehnungskoeffizienten der ungedehnten Probe. Diese Aufteilung wird an Gleichung (3-22), die den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta(\gamma,T)$ einer gedehnten entropieelastischen Probe beschreibt, verdeutlicht.

$$\beta(\gamma,T) = -\gamma \left[\frac{1}{T} + 2\beta(0,T) \right] + \beta(0,T) \quad (3-22)$$

Der positive Anteil $\beta(0,T)$ ist bekanntlich eine Folge der Anharmonizität der Potentiale der Substanzbausteine und muß daher das thermische Verhalten der energieelastischen Mechanismen beschreiben. Als Meßwert für Polyäthylacrylat ergab sich oberhalb der Glastemperatur

$$\beta(0,T) = 2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1}{\text{grad}} \right] = \text{konstant.}$$

Anhand der angegebenen Daten läßt sich nun mit Gleichung (4-14) eine untere Abschätzung des Wertes a mit

$$a = \frac{Q_e}{A_e} = \frac{2T\beta}{\gamma_e} \quad (4-14)$$

im Übergangsbereich durchführen. Man kann dazu ansetzen:

$$\begin{aligned} \gamma_e &\leq 0,01 \\ \beta(0,T) &\approx 2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1}{\text{grd}} \right] \\ T &= 280 \text{ bis } 340 \text{ } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

und erhält: $a \approx 11$

Mit $a = 11$ ergibt sich aus den Gleichungen (4-9) und (4-10) mit (4-18) sofort der maximale Anteil der energieelastisch gespeicherten Arbeit A_e :

$$A_e = \frac{A_{el} - Q_{el}}{1+a} \quad (4-18)$$

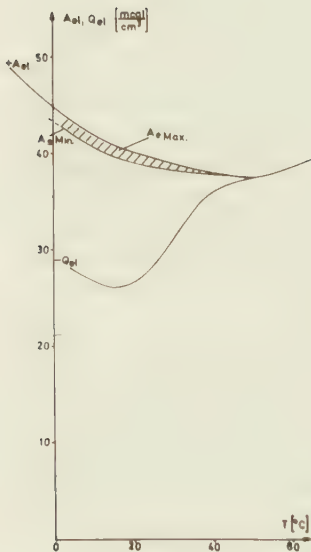


Abb. 44

Dargestellt sind die elastisch gespeicherten Deformationsarbeiten und Deformationswärmen der Abb.40. Das schraffierte Feld überdeckt den nach Gleichung (4-18) mit dem Wert $a=11$ abgeschätzten maximalen Anteil der energieelastisch gespeicherten Arbeit A_e an der Gesamtarbeit A_{el} . Entsprechend stellt die untere Grenze des schraffierten Feldes den Mindestanteil der entropieelastisch gespeicherten Deformationsarbeit A_s dar. An Stelle der Gleichungen (4-9) und (4-11) gilt näherungsweise: $Q_e \approx A_{el} - Q_{el}$; $A_{el} \approx A_s$.

Die Abschätzung der maximal entropieelastisch gespeicherten Arbeit A_e erlaubt nun über Gleichung (4-8) die angenäherte Aufteilung der elastisch gespeicherten Arbeit A_{el} . Abb. 44 zeigt in dem schraffierten Feld den aus (4-18) bestimmten maximalen Anteil A_e an der Gesamtarbeit. Man erkennt, daß der Verlauf der elastischen Gesamtarbeit A_{el} praktisch durch die entropieelastisch gespeicherte Arbeit A_s gegeben ist. Das Netzwerk wird mit Annäherung an die Glastemperatur immer dichter, verhält sich aber bei isothermer Dehnung praktisch entropieelastisch. Die bei der Dehnung gemessenen Moduln sind damit als Moduln eines entropieelastischen Netzwerkes zu deuten und gestatten über Gleichung (2-6) die Berechnung der Netzwerkdicke bzw. über Gleichung (3-35) die Berechnung der Konformationsentropieänderung.

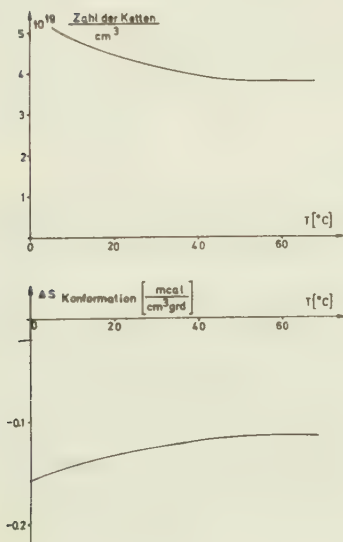


Abb. 45

Verlauf der Netzwerkdicke und der Konformationsentropieänderung bei 100% Dehnung mit der Temperatur. Die Werte G und ΔS wurden aus dem Temperaturverlauf des Elastizitätsmoduls nach Gleichung (2-6) bzw. (3-35) mit $\Delta S = -A_{el}/T$ berechnet

Die Abweichungen vom entropieelastischen Verhalten der Probe bestehen also hauptsächlich in einer Überlagerung energieelastischer Wärmen, die bei isothermer Versuchsführung das mechanische Verhalten praktisch nicht beeinflussen. Sie können aber durch kalorimetrische Messungen auch dann noch mit großer Genauigkeit bestimmt werden, wenn die üblichen mechanischen Meßmethoden²⁴⁾ wegen der Kleinheit der mechanischen energieelastischen Effekte ungenau oder bei relaxierendem physikalischen Netzwerk überhaupt unmöglich werden.

Untersuchungen von W. Hellmuth¹⁷⁾ an Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid in den Übergangsbereichen dieser Substanzen gaben eine Bestätigung dieser Vorstellung. In dieser Arbeit wird die makroskopische Anisotropie $\Delta\gamma$ einer physikalischen Eigenschaft der verstreckten Probe als Produkt einer invarianten Anisotropie $\Delta\gamma_e$ der Bausteine und deren Orientierung in Verstreckungsrichtung beschrieben.

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_e g(\gamma)$$

Die Orientierungsfunktion

$$g(\gamma) = \frac{\phi \gamma}{1 + \phi \gamma}$$

stellt die Beziehung zwischen dem makroskopisch meßbaren und den Eigenschaften des physikalischen Netzwerkes über den Parameter ϕ her.

Als physikalische Eigenschaften werden Anisotropie der Wärmeleitung und die Doppelbrechung untersucht. Der sich aus diesen Meßwerten ergebende Parameter ϕ_λ kann nun andererseits auch aus dem Elastizitätsmodul als ϕ_E berechnet werden. Abb. 46 zeigt, daß die beiden Parameter innerhalb der Meßgenauigkeit identisch sind.

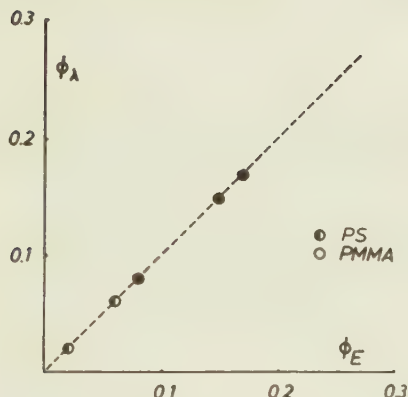


Abb. 46 ϕ_λ gegen ϕ_E

Die Anisotropie der Wärmeleitung kann nur durch die Orientierung der Substanzbausteine (Segmente), die einer Änderung der Konformationsentropie entspricht, verursacht werden. Die Übereinstimmung von ϕ_λ und ϕ_E läßt den Schluß zu, daß der Elastizitätsmodul und damit das mechanische Verhalten der Substanz bei Verformung weitgehend durch die Entropieelastizität bestimmt werden.

4.2 Berechnung der Deformationswärmen aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Bei den kalorimetrischen Messungen war neben den unlösbaren chemischen Vernetzungen auch das physikalische Netzwerk an der Speicherung der Deformationsarbeiten und der Bildung der Deformationswärmen beteiligt. Zur Erzeugung meßbarer Wärmeströme im Kalorimeter waren hohe Deformationsgeschwindigkeiten ($v_K = 5 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$) und relativ kurze Meßzeiten (ca. 30 Minuten) notwendig. Entsprechend war das beteiligte physikalische Netzwerk dicht und die Abhängigkeit der Dichte von

Meßzeit, Temperatur und Dehnungsgrad hatte starken Einfluß auf die Meßergebnisse.

Wie schon in Abschn. 3.23 dargestellt wurde, lassen sich Langzeitmessungen durchführen, deren Meßwerte zeitunabhängig sind und nur noch von Temperatur und Dehnungsgrad abhängen. Messungen von Wärmen sind bei diesen Versuchen nicht möglich, doch gestatten die aus diesen Messungen erhaltenen linearen Ausdehnungskoeffizienten die Berechnung der theoretisch bei isothermer Deformation auftretenden Wärmen nach der im vorangehenden Abschnitt eingeführten Gleichung (4-12)

$$dQ = T \cdot \beta(K, T) \cdot l(K, T) dK \quad (4-12)$$

$\beta(K, T) \left[\frac{1}{\text{grd}} \right]$ linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

$l(K, T) \left[\text{cm} \right]$ Länge der Probe unter der Belastung K

Für große Dehnungen muß gelten:

$$Q = T \int \beta(K, T) \cdot l(K, T) dK \quad (4-19)$$

bzw.

$$Q = T \int \beta(\gamma, T) \cdot l(\gamma, T) \cdot \frac{dK}{d\gamma} d\gamma \quad (4-20)$$

Die Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten im Kautschukbereich wurde bereits in Abschn. 3.23 angegeben. In diesem Fall, also bei reiner Entropieelastizität und konstanter Vernetzungsdichte, lassen sich die Integrale (4-19) und (4-20) leicht lösen. Mit dem linearen Dehnungsgesetz

$$K = q_0 \cdot E \cdot \frac{\gamma}{1+\gamma} \quad \frac{dK}{d\gamma} = q_0 \cdot E \cdot \frac{1}{(1+\gamma)^2} \quad (3-4)$$

wobei $E = C \cdot T$ unabhängig vom Dehnungsgrad ist und

$$\beta(\gamma, T) = - \frac{\gamma}{T} + \beta(0, T)(1-2\gamma) \quad (3-21)$$

folgt

$$\frac{Q}{V(0,T)} = T \cdot E \int_0^{\gamma} \left[-\frac{\gamma}{1+\gamma} \left(\frac{1}{T} + 2 \cdot \beta(0,T) \right) + \frac{\beta(0,T)}{1+\gamma} \right] d\gamma$$

und weiter

$$\frac{Q}{V(0,T)} = -E \left[\gamma - \ln(1+\gamma) \right] - E \cdot T \cdot \beta(0,T) \left[2\gamma - 3\ln(1+\gamma) \right] \quad (4-21)$$

Bei einer Deformation von 100% stellt der zweite Summand der Gleichung (4-21) ein Korrekturglied in der Größenordnung von 2% der Gesamtwärme dar. Der erste Summand wird identisch mit Gleichung (3-35) für die elastisch gespeicherte Arbeit, wenn man, wie es für konstante Vernetzungsdichte sein muß, in (3-35) $\Delta E=0$ setzt. Die Anwendung von Gleichung (4-19) auf den Kautschukbereich liefert damit erwartungsgemäß die Übereinstimmung der Beträge von Deformationsarbeiten und Deformationswärmern.

Im Übergangsbereich sind lösbar physikalische Vernetzungen an der Deformation beteiligt. Damit wird der Elastizitätsmodul vom Dehnungsgrad abhängig. Aus den vorliegenden Meßwerten (vergl. Abb. 19 und 20) ergab sich mit den empirischen Gleichungen (3-17) und (3-19)

$$E(\alpha, T) = CT + \Delta E (1) \cdot \frac{1}{1+\gamma} \quad (4-22)$$

Zur Bestimmung des Dehnungsgrades einer mit vorgegebener Belastung K gedehnten Probe genügt Gleichung (3-4) nicht mehr. An Stelle des konstanten Moduls in (3-4) muß jetzt der α -abhängige Modul von Gleichung (4-22) eingesetzt werden. Damit erhält man

$$\frac{K}{q_0} = (C \cdot T + \Delta E (1) \frac{1}{1+\gamma}) \frac{\gamma}{1+\gamma} \quad (4-23)$$

Die mit dieser Gleichung berechneten γ -Werte stimmen mit den Meßwerten im gesamten durchmessenen Temperaturbereich gut überein.

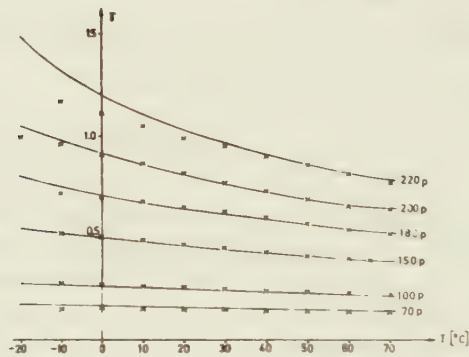


Abb. 47 Dehnungsgrad $\gamma(K, T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (4-23) mit $C=0,0098 \frac{Kp}{cm \text{ } ^\circ C}$ und $\Delta E(1) = 2,17 \frac{Kp}{cm}$ berechnet. Die Meßpunkte X sind nach Experiment 2 auf Weg 2 ermittelt. Parameter ist die Belastung der Probe in Pond.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient $\beta(\gamma, T)$ wird jetzt nicht mehr durch die einfache Gleichung (3-22) beschrieben, sondern muß aus Gleichung (4-23) durch Differentiation analog dem Verfahren von S. 45 neu berechnet werden. Man erhält

$$\beta(\gamma, T) = \frac{(\gamma^2 + \gamma)(2 \cdot T \cdot \beta(0, T) + 1) + 2 \frac{\Delta E(1)}{c} \cdot \beta(0, T) \cdot \gamma}{\frac{\Delta E(1)}{c} \cdot (\gamma - 1) - T \cdot (1 + \gamma)} + \beta(0, T), \quad (4-24)$$

wobei Gleichung (3-22) für den Fall $\Delta E(1)=0$ hierin enthalten ist.

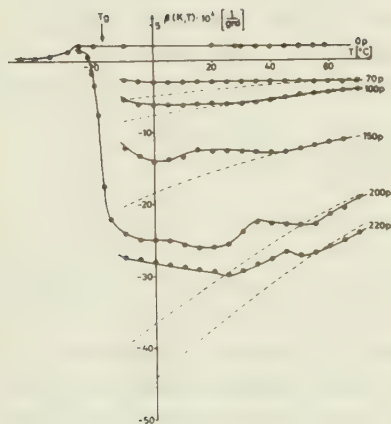


Abb. 48

Ausdehnungskoeffizient $\beta(K, T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Belastung als Parameter. Die ausgezogenen Kurven zeigen den Temperaturverlauf der Meßwerte. Die gestrichelten Kurven sind nach Gleichung (4-24) berechnet, wobei $\gamma(T)$ für konstante Belastung Gleichung (4-23) entnommen wurde

Abb. 48 zeigt den Vergleich von Meßwerten mit den nach Gleichung (4-24) berechneten Ausdehnungskoeffizienten. Die in (4-24) eingesetzten Werte für γ wurden aus (4-23) für konstante Belastung berechnet. Für hohe Temperaturen werden die Meßwerte für alle Dehnungsgrade richtig wiedergegeben. Abweichungen der gemessenen Werte vom berechneten Verlauf zu tiefen Temperaturen hin treten ab 40°C bei geringen Belastungen und ab 55°C bei der höchsten untersuchten Belastung auf.

Eine formelmäßige Berechnung der Deformationswärmen, wie sie mit Gleichung (4-21) für ein kautschukelastisches Netzwerk mit konstanter Vernetzungsdichte gelingt, ist

für ein physikalisches Netzwerk mit variabler Vernetzungsdichte nicht im ganzen Temperaturbereich möglich. Man ist daher gezwungen, Gleichung (4-19) mit den Meßwerten $\beta(K,T)$ und $\alpha(K,T)=1+\gamma(K,T)$ graphisch zu lösen. Nach kurzer Umformung erhält man Gleichung (4-25):

$$\begin{aligned} Q &= T \int_0^{K_2} \beta(K,T) \cdot l(K,T) dK \\ &= T l(0,T) \int_0^{K_2} \beta(K,T) \cdot \alpha(K,T) dK \end{aligned}$$

Mit $l(0,T)$ $q(0,T)=V(0,T)$ folgt

$$\frac{Q}{V(0,T)} = \frac{T}{q(0,T)} \int_0^{K_2} \beta(K,T) \cdot \alpha(K,T) dK \quad (4-25)$$

Aus den Meßwerten $\beta(K,T)$ und $\alpha(K,T)$ wird die Funktion $F(K,T)=\beta(K,T) \cdot \alpha(K,T)$ gegen die Belastung K aufgetragen und graphisch integriert. Die obere Integrationsgrenze K_2 , die einer Dehnung von 100% entsprechen soll, muß wegen des hohen negativen Ausdehnungskoeffizienten der gedehnten Probe für jede Temperatur neu berechnet werden. Man berechnet K_2 mit der linearen Zugdehnungsbeziehung (3-4). Bei einem Dehnungsgrad $\gamma=1$ folgt sofort aus

$$\frac{K}{q(0,T)} = E(T) \cdot \frac{\gamma}{1+\gamma} \quad (3-4)$$

$$K_2 = q(0,T) \cdot E(T) \cdot 0,5 \quad (4-26)$$

Es muß weiter untersucht werden, welcher Elastizitätsmodul der gedachten isothermen Dehnung, deren elastische Dehnungswärme berechnet werden soll, entspricht. In Abschn. 3.23 wurde dieses Problem bereits an einer einzelnen Belastungskurve ausführlich diskutiert: Es entstehen bei diesem Meßverfahren (Experiment 2 auf Weg 2) bei Abkühlung sogenannte "unwirksame Netzkpunkte", die nur den Ausdehnungskoeffizienten, nicht aber den Dehnungsgrad der Probe beeinflussen.

Das zu berechnende Experiment besteht in einer isothermen Dehnung, bei der alle vorhandenen Vernetzungen die Deformation behindern. Man muß daher bei der Berechnung von K_j den Modul $E(T)$ des Gesamtnetzwerkes ansetzen. Die Berechnung von $E(T)$ erfolgt über Gleichung (3-24), die in Abschnitt 3.23 unter der Voraussetzung entropieelastischen Verhaltens der Probe abgeleitet wurde:

$$E(T) = \frac{K(1+3T\beta(0,T) - T\beta(K,T))}{T \cdot q(0,T) \cdot (\beta(0,T) - \beta(K,T))} \quad (3-24)$$

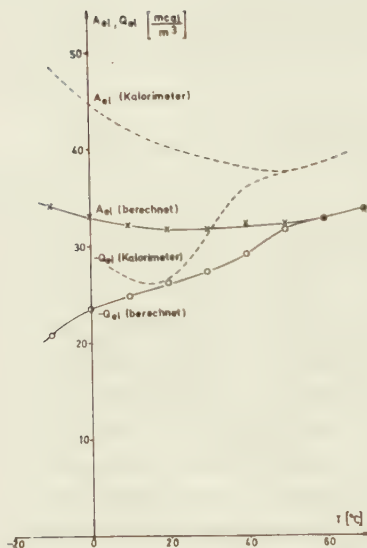
Die Diskussion im vorangehenden Abschnitt 4.13 hatte bereits gezeigt, daß diese Voraussetzung für mechanische Messungen weitgehend erfüllt ist. Gleichung (3-24) darf also in einem Temperaturbereich, in dem energieelastische Effekte erwartet werden, angewendet werden. Abb. 24 S.50 zeigt den nach (3-24) berechneten Verlauf des Gesamtmoduls im Vergleich mit dem Modul des bei dieser speziellen Versuchsführung wirksamen Teiles des Netzwerkes. Mit den aus Gleichung (3-24) erhaltenen Werten $E(T)$ läßt sich über (4-26) die richtige Integrationsgrenze K_j berechnen. Durch Berücksichtigung des "unwirksamen Netzwerkanteiles" wird K_j besonders zu tiefen Temperaturen hin etwas größer als die tatsächliche Belastung K im Experiment, so daß gilt: $K_j \geq K$.

Die Deformationsarbeit der gedachten isothermen Dehnung wird nach Gleichung (3-35) mit dem gleichen Modul $E(T)$, der zur Bestimmung der Integrationsgrenze K_j eingesetzt wurde, berechnet.

$$\frac{A}{V(0,T)} = E(T) \left[\gamma - \ln(1+\gamma) \right] \quad (3-35)$$

Abb. 49

Berechnete Deformationsarbeiten und Deformationswärmen von isothermen Dehnungen von jeweils 100% in Abhängigkeit von der Temperatur.



—○—○ Deformationswärmen berechnet über Gleichung (4-25), wobei das Integral mit den Meßwerten $\beta(K,T)$ und $\alpha(K,T)$ graphisch gelöst wurde.

—×—× Deformationsarbeiten berechnet über Gleichung (3-35) mit dem Elastizitätsmodul $E(T)$ aus Gleichung (3-24).

Die gestrichelten Kurven stellen die kalorimetrisch ermittelten Meßwerte der Abb. 40 dar.

Abb. 49 zeigt den Vergleich dieser Arbeiten und Wärmen. Sie entsprechen den im Kalorimeter ermittelten Meßwerten von Abb. 40. Da die Werte der Abb. 49 unter der Bedingung beliebig langsamer Dehnung und beliebig großer Wartezeit nach beendeter Deformation berechnet wurden, müssen sie tiefer liegen als die kalorimetrischen Meßwerte, die nach kurzer Wartezeit gemessen wurden, während die Probe noch relaxierte. Beide Abbildungen zeigen aber ein Absinken der Dehnungswärmen gegenüber den Deformationsarbeiten ab 50°C

zu tiefen Temperaturen hin und damit die Überlagerung energieelastischer Effekte über das vorwiegend entropieelastische Verhalten der Probe. Die Übereinstimmung der kalorimetrischen und dilatometrischen Messungen in diesem Punkt zeigt weiter, daß das Auftreten energieelastischer Effekte bis 70°C oberhalb der Glas temperatur nicht zeitabhängig ist. Dies bedeutet, dass nach Erreichung der Gleichgewichtslage und einer bestimmten Zeitdauer die Eigenschaften der Probe Folge des sich mit Annäherung an die Glas temperatur immer stärker ausbildenden energieelastischen Verhaltens sind.

5.1 Zusammenfassung

Untersucht wurde das Dehnungsverhalten chemisch vernetzter Äthylacrylat-Proben im Temperaturbereich zwischen rein entropieelastischem Verhalten und glasiger Erstarrung. Die Untersuchungen wurden in zwei Abschnitte unterteilt: Zunächst wurde das mechanische Verhalten durch Messung der Kontraktionskraft und der Deformationsarbeit bei einachsiger Dehnung in Abhängigkeit der Versuchsparameter Temperatur, Dehnungsgeschwindigkeit und Dehnungsgrad untersucht. Im zweiten Abschnitt wurden kalorimetrische Messungen des Dehnungsverhaltens unter speziellen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Dem vorgegebenen chemischen Netzwerk überlagert sich ein physikalisches Netzwerk, dessen Haftpunkte prinzipiell lösbar sind und dessen Dichte mit Annäherung an die Glas-temperatur zunimmt. Für konstante Versuchsbedingungen ergibt sich als Abhängigkeit der Dichte des physikalischen Netzwerkes vom Dehnungsgrad die Beziehung $N = N_0 \frac{1}{\alpha}$. Hierbei besteht N_0 aus einem Anteil $N_{01}(t, T)$, der von Zeit und Temperatur, also von den Versuchsbedingungen, abhängt und aus einem konstanten Anteil N_{02} . Der Anteil N_{02} der physikalischen Haftpunkte, deren Dichte in der gleichen Größenordnung wie die der chemischen Vernetzungspunkte liegt, bleibt also bei Temperaturänderung erhalten und löst sich nur unter dem Einfluß der Dehnung.

Die kalorimetrischen Messungen erlauben den Nachweis entropieelastischen Verhaltens eines Netzwerkes durch Vergleich der Deformationsarbeit mit der exothermen Dehnungswärme auch dann, wenn dessen Dichte von Temperatur und Dehnungsgrad abhängt. So konnte nachgewiesen werden, daß sich dem vorwiegend entropieelastischen Verhalten der untersuchten Äthylacrylate oberhalb der Glas-temperatur T_g

zusätzlich energieelastische Effekte bis 70° oberhalb T_g überlagern.

Für Gläser läßt sich das Verhältnis der Wärmen und Arbeiten bei energieelastischer Dehnung, die hier nur wenige Prozent beträgt, aus den linearen Ausdehnungskoeffizienten berechnen. Ein vorerst qualitatives Verständnis dieser Effekte ergibt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen polymerer Substanzen betrachtet. Danach läßt sich abschätzen, daß energieelastische Effekte, die auch bei großer Dehnung oberhalb der Glastemperatur auftreten, hauptsächlich durch endotherme Wärmen verursacht werden, während der zugehörige energieelastisch gespeicherte Anteil der Dehnungsarbeit vernachlässigbar klein bleibt.

Über Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, abhängig von der Belastung der Probe, lassen sich Wärmen und Arbeiten für beliebig langsame Dehnung - bei der die Wärmen kalorimetrisch nicht mehr erfaßt werden könnten - berechnen. Diese berechneten Kurven zeigen die Überlagerung entropieelastischer Effekte im gleichen Temperaturbereich wie die kalorimetrisch gemessenen Kurven.

5.2 Literaturhinweise

- 1) Engelter, Ad., Koll.Z.157,89 (1958)
- 2) Morbitzer, L., Hentze, G., Bonart, R., Koll.Z. 216/217,137 (1967)
- 3) Dick, W., Koll.Z.172,1 (1960)
- 3a) Tobolsky, A.V., Carlson, D.W., Indictor, N., Journ.Pol.Sc.54,175 (1961)
- 4) Müller, F.H., Phys.Blätter 9. Jahrgang,154 (1953)
- 5) Müller, F.H., Weimann, N., Journ.PolSc., C NO.6,117 (1964)
- 6) Müller, F.H., Engelter, C., Koll.Z.186,36 (1962)
- 7) Kuhn, W., Grün, F., Journ.Pol.Sc.1,183 (1946)
- 8) Flory, Rabjohn, Schaffer, Journ.Pol.Sc.4,225 (1949)
- 9) Case, L.C., Makromol.Chem.77,172 (1964)
- 10) Ueberreiter, K., Z.phys.Chemie(B) 45,361 (1940)
- 11) Pohl, R.W., Einführung in die Physik, Bd.1, p.101 Berlin, Göttingen, Heidelberg (1955)
- 12) Wall, F.T., Journ.Chem.Phys.10,132,485 (1942)
- 13) Rivlin, R.S., Philos.Trans.A 241,379 (1948)
- 14) Mooney, Journ.appl.Phys.11,582 (1940)
- 15) Treloar, L.G.R., The Physics of Rubber Elasticity p.91, Oxford (1958)
- 16) Wöhlisch, E., Koll.Z.95,296 (1941)
- 17) Hellmuth, W., Kilian, H.G., Müller, F.H., Koll.Z.218,10 (1967)
- 18) Müller, F.H., Koll.Z.95,138 u. 306 (1941)
- 19) Müller, F.H., Koll.Z.112,1 (1949)
- 20) Ostwalds Klassiker Nr.193 p.138

- 21) Eucken, A., Lehrbuch der phys. Chemie
Bd.II,2 p.826, 3. Aufl. Leipzig(1949)
- 22) Sommerfeld, A., Vorlesungen über Theoretische
Physik, Bd.V p.226, 1. Aufl. Wiesbaden (1952)
- 23) Dole, M., Fortschr.Hochpol.Forsch.2,226 (1960)
- 24) vergl. 17) Abschn. 4.3.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1964 bis 1967
im Institut für Polymere der Philipps-Universi-
tät Marburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. H. Müller,
möchte ich für seine ständige Förderung sowie für
viele Anregungen und Diskussionen herzlich danken.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen For-
schungsgemeinschaft ermöglicht. Dieser Institution
danke ich ebenfalls für die Bereitstellung von
Personal- und Sachmitteln.

Der Firma Röhm & Haas sei für die Überlassung von
Untersuchungsmaterial verbindlichst gedankt.

Lebenslauf

Am 19.4.36 wurde ich, Norbert Weimann, in Kassel geboren. In der Zeit von 1942 bis 1946 besuchte ich, durch Kriegseinwirkung bedingt, verschiedene Volksschulen in Hessen, Westpreußen und Bayern und bestand im Herbst 1946 die Aufnahmeprüfung für die Sexta der Albert-Schweitzer-Schule - Realgymnasium für Jungen - in Kassel. Nach 9 1/2 Schuljahren legte ich am 2. März 1956 die Reifeprüfung ab.

Mein Studium der Physik begann ich im Sommersemester 1956 an der Philipps-Universität in Marburg. Nachdem ich 1959 die Diplom-Vorprüfung für Physiker abgelegt hatte, fertigte ich in den Jahren 1960 bis 1963 im Institut für Polymere unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.H. Müller eine Diplom-Arbeit über das Thema "Energiebilanzen der Ver Streckung von Polycarbonat" an und bestand am 29.5.63 die Diplom-Hauptprüfung. Als wissenschaftliche Hilfskraft arbeitete ich in der folgenden Zeit, ebenfalls unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.H. Müller, an der vorliegenden Arbeit.

